

Neue Reaktionen
von Pentacarbonyltetrafluorobororhenium
- gezielte Synthese
Ligand-verbrückter Komplexe

Peter M. Fritz

Disbui. München
1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546210_0051

Neue Reaktionen von
Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium
-gezielte Synthese Ligand-verbrückter Komplexe

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Peter M. Fritz
aus
Wiesbaden

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20.5.1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1985 bis Dezember 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Ich danke meinem Doktorvater besonders für seine Toleranz, die er mir bei der Bearbeitung und Fertigstellung dieser Dissertation entgegenbrachte. Seiner unermüdlichen Unterstützung und seinem Verständnis verdanke ich eine nicht nur wissenschaftlich anregende, sondern auch menschlich angenehme Doktorandenzeit.

Bei meinem Laborkollegen Herrn Bernhard Rieger bedanke ich mich herzlich für drei Jahre freundschaftlicher Zusammenarbeit: die angenehme Atmosphäre in unserem Labor war entscheidend für das Gelingen dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin allen helfenden Händen unseres Instituts, vor allem Frau H. Hross und Frau C. Fengler, die Probleme technischer und chemischer Natur lösten. Den Kristallographen im Hause, Herrn Dr. habil. U. Nagel, Dr. K. Polborn und Herrn M. Steimann danke ich für die Durchführung der Roentgenstrukturanalysen. Herr M. Steimann gebührt die größte Anerkennung für seine Geduld und Mühe bei der Lösung meiner Kristallstrukturen. Herrn Dr. K. Karaghiosoff danke ich für die MO-Berechnungen.

Für die NMR-Messungen danke ich Frau Jontozak, Frau Karaghiosoff, Herrn P. Rahm und Frau D. Motz, die auch die Molmassenbestimmungen erledigte. Die IR-Spektren wurden von Frau G. Hanatschek und Frau G. Kieseewetter angefertigt, wofür ich mich herzlich bedanke. Den Mitgliedern des Mikroanalytischen Labors, Frau L. Moser, Frau Schmidell und Herrn K. Schönauer gebührt mein Dank für die prompte Anfertigung der C,H,N,S-Elementaranalysen. Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann und seinen Mitarbeitern sowie Herrn S. Helm aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die interessante Zusammenarbeit.

Frau B. Greuling und meinen F-Praktikanten, Frau H. Tschacher, den Herren C. Schmidt, H. Anneser, M. Kiebler und J. Betz danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Meiner Frau danke ich für Hilfe beim Korrekturlesen und beim Druck dieser Arbeit.

Für Daniela und Julia

Inhaltsverzeichnis

	Einführung und Zielsetzung	1
	Allgemeiner Teil	4
1.	Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit organischen Aminen	4
1.1.	Vorbemerkungen	4
1.2.	Darstellung von einkernigen Amin-Rheniumkomplexen	4
1.3.	Darstellung von zweikernigen Amin-Rheniumkomplexen	8
1.4.	Umsetzung von 1 und 2 mit Basen	9
2.	Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit Pyridinderivaten	10
3.	Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit Tetrazolen	11
4.	Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit Pyridindicyanmethyliden	13
5.	Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit Verbindungen des Typs $\text{Ph}_3\text{P}=\text{X}$	14
5.1.	Diskussion der spektroskopischen Daten	16
6.	Synthese von Quadrain-Komplexen	19
7.	Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit Monophosphan	21
7.1.	IR-Spektrum von 34	23
8.	Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit einem Aminomethylenboran	23



8.1.	Diskussion der spektroskopischen Daten	24
9.	Synthese von Halogeno-verbrückten Komplexen	26
9.1.	Vorbemerkungen	26
9.2.	Synthese kationischer Halogen- verbrückter Komplexe	27
9.3.	Synthese und Reaktivität neutraler Halogen-verbrückter Komplexe	28
10.	Synthese Pseudohalogen-verbrückter Komplexe	33
10.1	Vorbemerkungen	33
10.2.	Cyanid-Brücken	33
10.3.	Azid-, Cyanat- und Thiocyanat-Brücken	36
10.4.	Diskussion der IR-spektroskopischen Daten von 49-54	37
10.5.	Tricyanmethanid-Brücken	39
10.5.1.	Synthese von verbrückten Tricyan- methanid-Komplexen	40
11.	Electrophiler Abbau von $d^8-L_2MX_2$ -Komplexen	42
11.1	Reaktivität von $(CO)_5ReFBF_3$ gegenüber $(Ph_3P)_2MX_2$	43
12.	Synthese und Strukturen von Chalkogenid- verbrückten Metallkomplexen	45
12.1.	Vorbemerkungen	45
12.2.	Beschreibung der Strukturen von 69-71	49

12.3.	Synthese von SH-verbrückten Komplexen	55
13.	Synthese und Struktur von $(\text{Fp-PPh}_2\text{-Re(CO)}_3)^+\text{BF}_4^-$ 75	56
13.1.	Beschreibung der Struktur von 75	59
14.	Synthese und Struktur CS_2 - verbrückter Komplexe	61
14.1	Vorbemerkungen	61
14.2.	Beschreibung der Struktur von 79	65
15.	Synthese und Struktur von Rheniooxycarbenen	69
15.1.	Vorbemerkungen	69
15.2.	Synthese der Rheniooxycarbene	70
15.3.	Diskussion der spektroskopischen Daten	73
15.4.	Beschreibung der Struktur von 81	76
16.	Synthese und Struktur von σ,π -Ethinid-verbrückten Komplexen	78
16.1.	Beschreibung der Struktur von 90	83
	Experimenteller Teil	86
	Allgemeine Vorbemerkungen	86
	Darstellung der Verbindungen 1-93	87
	Umsetzungen ohne verwertbares Ergebnis	137
	Daten zu den Kristallstrukturanalysen	140
	Literaturverzeichnis	141
	Zusammenfassung und Ausblick	153

Einführung und Zielsetzung

Die Metallorganische Chemie hat sich in den letzten 30 Jahren zu einem großen, selbstständigen Gebiet der Molekülchemie entwickelt (1). Die Abgrenzung zur anorganischen Festkörperchemie wird durch den Aufbau immer größerer Clustermoleküle unscharf (2). Der Eingang von Übergangsmetallen in die Organische Synthese hat die Grenzen zur organischen Chemie geöffnet (3). Die heute zur Verfügung stehenden physikalischen Methoden (4) ermöglichen die Strukturaufklärung auch komplexer Strukturen, deren Entstehung oft nur durch Spekulationen, ohne einen theoretischen Hintergrund gedeutet werden kann.

In den letzten Jahren wurde häufig das Isolobal-Konzept von Hoffmann (5) zur Beschreibung metallorganischer Verbindungen herangezogen. Vorhandene Strukturen werden in anschaulicher Weise in Molekülbausteine einem Mosaik gleich zerlegt und organischen Struktureinheiten zur Seite gestellt (6). Dieses Vorgehen hat didaktische Vorteile, aber wenig Nutzen für den präparativ arbeitenden Chemiker, wenn nicht der umgekehrte Weg auch beschreitbar ist, d.h. im Sinne eines Synthonskonzepts isoreaktive Analogien eine Syntheseplanung möglich machen.

Zu einer sinnvollen Syntheseplanung bedarf es einer wichtigen Voraussetzung: der Reaktionsverlauf muß eindeutig vorhersagbar sein, wobei hier allerdings keine Prognose über die Stabilität der Produkte möglich ist.

Der nucleophile Angriff an Organometallfragmente ist eine Standardreaktion der Metallorganischen Synthese, wobei z.B. Halogenide in Halogenometallkomplexen verdrängt werden. Oft beobachtet man allerdings einen nucleophilen Angriff an den koordinierten Liganden ohne Verdrängung des Halogenliganden, dieser Reaktionsweg ist im allgemeinen nicht vorhersagbar.

Um den nucleophilen Angriff gezielt unter ausschließlicher Verdrängung nur einer Gruppe am Metall durchzuführen, bedarf es geeigneter Austrittsgruppen. Neutrale Solvens-stabilisierte Organometallkomplexe, wie beispielsweise $(CO)_5Cr-THF$ und die in unserem Arbeitskreis dargestellten **Metallorganischen Lewisäuren** erfüllen diese Voraussetzung ideal. Die letztgenannten Metallkomplexe sind gekennzeichnet durch die Koordination von harten Liganden, wie BF_4^- , PF_6^- , allgemein Anionen starker Säuren. Ein kompletter Überblick über das Gebiet der Metallorganischen Lewisäuren wurde vor kurzem von W. Beck und K. Sünkel gegeben (7).

In dieser Arbeit soll die hohe Reaktivität von $(\text{CO})_5\text{ReFBB}_3$ gegenüber nucleophilen Reagentien genutzt werden, um gezielt Koordinationsverbindungen aufzubauen, die entweder nur über mehrstufige Synthesen zugänglich oder mangels universaler Syntheseprinzipien (noch) nicht darstellbar sind.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Synthesen von kationischen Komplexen mit z.T. neuen Liganden vorgestellt. Die Darstellung von Metallkomplexen mit verbrückten Liganden wird im zweiten Teil der Arbeit beschrieben.

Alle Umsetzungen wurden immer unter dem Aspekt des planmäßigen Aufbaus bestimmter Strukturvarietäten durchgeführt. Meine Dissertationsarbeit soll einen Beitrag zu echter Metallorganischer Syntheseplanung liefern.

Allgemeiner Teil

1. Umsetzung von $(CO)_5ReF_6$ mit organischen Aminen

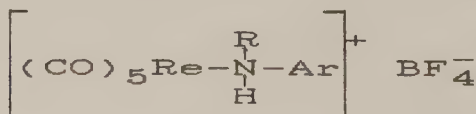
1.1. Vorbemerkungen

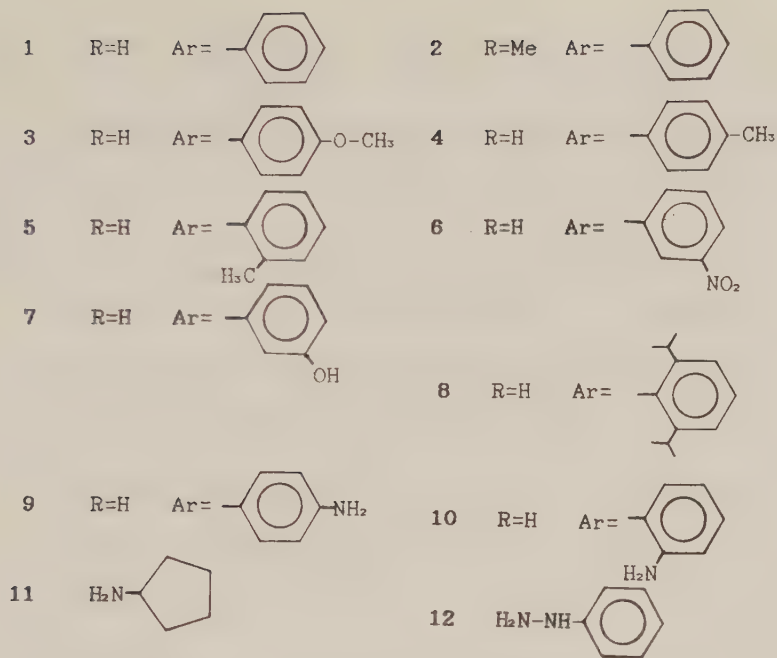
Organische Amine reagieren mit Metallcarbonylen in der Regel unter nucleophilem Angriff an die CO-Gruppe zu Carbamoylkomplexen (8). Vor allem Behrens und Angelici haben das System Amin/Metallcarbonyl intensiv erforscht (9), wobei hauptsächlich Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin eingesetzt wurden. Reaktionen mit weniger nucleophilen Aminen, wie Anilinderivate fanden nur wenig Beachtung. Hieber beschreibt Umsetzungen von $(CO)_5ReCl$ in siedendem Anilin (10).

1.2. Darstellung von einkernigen Amin-Rheniumkomplexen

Kationische Pentacarbonylrheniumkomplexe des Typs $[(CO)_5Re-NH_2R]^+$ ($R=H, Me$) sind in einer zweistufigen Synthese aus $(CO)_5Re-Cl$ und Amin im Einschlußrohr zugänglich (8b), wobei die Ausbeuten gering sind.

$(CO)_5ReF_6$ reagiert mit einer Reihe von Anilinen in hohen Ausbeuten zu kationischen Anilinium-Pentacarbonylrhenium-tetrafluoroboraten 1-12:





Ebenso konnte ein entsprechender Komplex mit Phenylhydrazin erhalten werden 12. Die Ammoniumsalze fallen in der Regel als farblose, luftstabile Verbindungen an. Erst bei einem großen Überschuß an Amin beobachtet man die Bildung von Carbamoylkomplexen und CO-ärmeren Produkten. Bei richtiger Lösungsmittelmenge wird bei der Zugabe des Amins eine Klärung der Suspension von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ beobachtet, ehe innerhalb kurzer Zeit die Produkte ausfallen.

Bei der Umsetzung mit den ambidenten Derivaten wurde, bei richtig eingestellter Stöchiometrie, keine Brückenbildung durch zweifachen Angriff des $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ beobachtet.

Überraschend ist die bereitwillige Bildung von 8, da die Reaktion durch die Isopropylgruppen sterisch gehindert sein sollte. Bei Verbindung 10 wird durch die orthoständige freie Aminfunktion kein intramolekularer Angriff an die CO-Gruppen beobachtet; die Bildung eines Carbamoylkomplexes läßt sich IR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die ausschließliche Bildung von 11 zeigt, daß sich das koordinierte BF_4^- auch mit sehr starken Nucleophilen verdrängen läßt; die Konkurrenzreaktion zum Carbamoylkomplex tritt auch hier bei richtig eingestellter Stöchiometrie der Reaktanten nicht auf.

Mit N,N-Dimethylanilin reagiert $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ nicht.

Die IR-Spektren (siehe Tab.1) weisen die Verbindungen 1-12 als kationische Pentacarbonyle aus (11); die Koordination über den Aminstickstoff führt zu einer Verschiebung der NH-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen. In den einkernigen Diaminderivaten 9 und 10 findet man die Banden der koordinierten und freien Aminogruppe.

Bei der Thermolyse von 10 beobachtet man das Verschwinden der freien Amin-Bande und ein neues kompliziertes Bandenmuster im CO-Bereich. Man kann annehmen, daß unter Abspaltung von Kohlenmonoxid der kationische Tetracarbonyl-Chelatkomplex 10a entsteht, der aber wegen der Bildung von Nebenprodukten nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Tab.1 Spektroskopische Daten der einkernigen Komplexe 1-

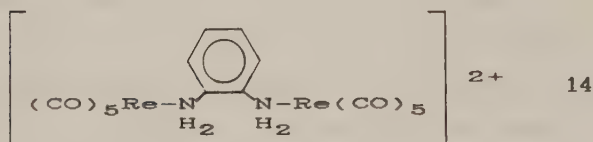
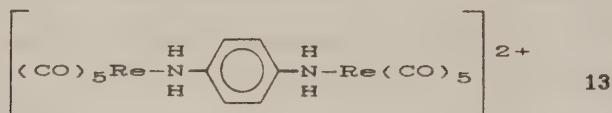
12

	$\nu(\text{NH}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
1	3260m, 3180m	2160w, 2100w, 2050vs, 2000s.
2	3240s	2160w, 2100w, 2020vs, 1995m.
3	3300m, 3285m 3195m.	2160w, 2100w, 2030vs, 1980msh.
4	3280m, 3180m	2170w, 2100m, 2060vs, 2020vs.
5	3260m, 3180m	2160w, 2090w, 2050s, 2000s.
6	3280m, 3190w, 3160w.	2160w, 2100m, 2040vs, 2020vs.
7	3480m(OH) 3300w, 3270w, 3200w.	2160w, 2100m, 2040vs, 2020vs.
8	3300w, 3270w, 3180m.	2160w, 2100m, 2060vs, 2040vs, 2000s, 1950w.
9	3460w, 3380w 3300m, 3285m, 3195m.	2160m, 2095m, 2040vs, 1999s.
10	3440vw, 3380w, 3300w, 3270wsh 3180vw.	2160w, 2100msh, 2060vs, 2000s.
11	3280m, 3260m, 3190w.	2160w, 2100m, 2030s, 1995s.
12	3335m, 3285m, 3250w, 3180w.	2160w, 2100m, 2060vs, 2001s.
10a	3280w, 3220w, 3160vw.	2120w, 2080vw, 2000s, 1950s, 1930m.

Alle Spektren in Nujol aufgenommen.

1.3 Darstellung von zweikernigen Amin-Rheniumkomplexen

$(\text{CO})_5\text{ReFBB}$ reagiert mit einem halben Moläquivalent ortho- oder para-Phenylendiamin zu den zweikernigen Phenylendiamin-verbrückten Komplexen 13 und 14:



Die Bindung von 14 wird offenbar sterisch nicht gehindert.

Die Struktur der zweikernigen Komplexe wird mit den IR-Spektren belegt. Die Absorptionen der freien Aminogruppen sind im Vergleich zu 9 und 10 verschwunden; die Carbonylabsorptionen zeigen das typische Bandenmuster für ein kationisches Pentacarbonyl.

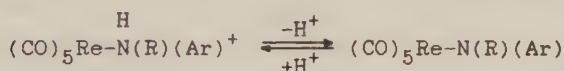
Tab.2 IR-Daten der zweikernigen Komplexe 13 und 14:

	$\nu(\text{NH}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
13	3320w, 3260m 3180m	2160w, 2100m, 2030vsbr
14	3280m, 3180m	2150w, 2035vs, 1995s

Spektren in Nujol

1.4. Umsetzung von 1 und 2 mit Basen

Die kationischen Aminpentacarbonylrheniumkomplexe lassen sich im Sinne des Isolobal-Konzepts (5) als metallorganische Ammoniumionen auffassen. Sie sollten daher zu neutralen metallorganischen Amiden deprotonierbar sein. Die Verbindungen 1 und 2 wurden mit einer Reihe von Basen umgesetzt (Triethylamin, Li-TMP, ⁿBu-Li). Man erhielt bei allen Umsetzungen farbige Lösungen, in denen man IR-spektroskopisch die neutralen Komplexe nachweisen kann. In keinem Fall gelang es jedoch, ein stabiles Derivat zu isolieren; bei Raumtemperatur tritt sofort Zersetzung ein. Durch Umsetzung mit HBF₄ ließen sich die Neutralkomplexe wieder in die Ausgangsverbindungen zurückführen:



Tab.3 Spektroskopische Daten der neutralen Komplexe 15 und 16

	$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$
15	2080w, 1980vs, 1930s
16	2080w, 1990vs, 1945s

IR-Spektren in THF

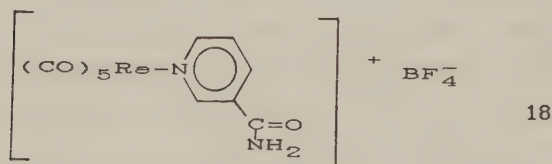
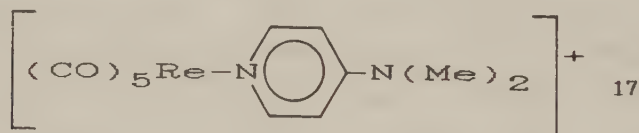
2. Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ mit Pyridinderivaten

Pyridin läßt sich als Ligand durch direkte Umsetzungen mit Hexacarbonylen der VIB-Metalle einführen.

Die Substitution von CO kann thermisch (12) oder photochemisch erfolgen (13).

$(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ reagiert mit Pyridin, Bipyridin zu kationischen Komplexen (14).

Wir erhielten bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ mit p-Dimethylamino-pyridin (DMAP) und Nicotinsäureamid die Komplexe 17 und 18.



DMAP wird in der organischen Synthese als Acylierungskatalysator eingesetzt und wird deshalb oft als "Hypernucleophil" bezeichnet (15). 18 läßt sich als Modellkomplex für das Coenzym NAD betrachten. Im Organismus spielt NAD bei der Mehrzahl der unter Dehydrierung und Hydrierung verlaufenden enzymatischen Prozesse die Rolle des Wasserstoffüberträgers (16). In Gegenwart von Übergangsmetallen lassen sich elektronenarme Olefine mit 1,4-Dihydronicotinsäureamid reduzieren (17). Verbindung 18 könnte in dieser Hinsicht eine Vorstufe sein.

Metallorganische NADH-Verbindungen erscheinen als Hydridüberträger interessant.

Die charakteristischen IR-Daten sind in Tab.4 aufgeführt. Anzahl und Lage der CO-Banden sind kennzeichnend für das Vorliegen des kationischen $(CO)_5Re$ -Fragments.

Tab.4 IR-Daten von 1 und 2 (cm^{-1}):

17	2160m, 2030vs br
18	2170w, 2105w, 2060vs, 2030s.
	3442m (NH), 1692s (C=O).

Spektren in Nujol

3. Umsetzung von $(CO)_5ReFBF_4$ mit Tetrazolen

Das aus vier N-Atomen und einem C-Atom bestehende Ringsystem des Tetrazols (18) kann in zwei tautomeren Formen auftreten, die jedoch nur als Derivate gefaßt wurden (19). Das folgende Gleichgewicht ist, wie physikalische Daten zeigen zugunsten der 1H-Form verschoben (20):

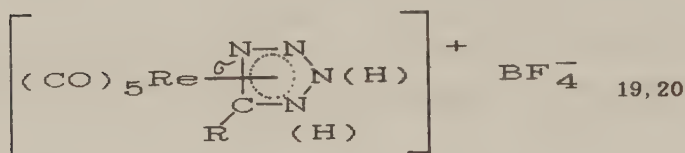


Eine MO-Berechnung bestätigt diesen Befund (21).

Tetrazole haben vielseitige Verwendung in der organischen Chemie (19).

Als Ligand lassen sich Tetrazole durch 1,3-dipolare Cycloaddition am Metallkomplex erzeugen (22).

Bei der Reaktion von Tetrazol und Methyltetrazol mit $(CO)_5ReBF_4$ erhielten wir die farblosen Komplexe **19**(R=H) und **20**(R=CH₃).



Entsprechend dem tautomeren Gleichgewicht der Tetrazole findet man auch im Komplex Tautomere. **19** und **20** zeigen im ¹H-NMR-Spektrum je zwei Signale für das CH-Proton bzw. die CH₃-Protonen. Die NH-Protonen tauschen bei RT im Rahmen der NMR-Zeitskala schneller aus, sind somit nicht detektierbar. Bei -60°C treten im ¹H-NMR-Spektrum von **19** auch die Signale der NH-Protonen auf. Man beobachtet vier Signale, die paarweise gleiche Intensität besitzen. Die Signale bei 10.6ppm und 7.6ppm ordnen wir dem ¹H-Tautomeren Komplex zu. **19** und **20** zeigen beide das gleiche Tautomerenverhältnis von 1:3. Die IR-Spektren weisen **19** und **20** als kationische Pentacarbonyle aus. Versuche, aus **19** und **20** durch Umsetzung mit Basen die Neutralverbindungen zu erhalten lieferten keine einheitlichen Produkte.

Die Alkalisalze der Tetrazole reagieren mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ nicht.

Tab. 5. Spektroskopische Daten von 19 und 20:

	$\nu(\text{CO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$^1\text{H-NMR (ppm)}$
19	2164w, 2083m, 2051vs, 2019s.	RT: 10.41s, 9.68s (1:3) -60°: 10.6s, 10.55s, 9.94s, 7.6s.
20	2162w, 2050vs, 2020vs.	2.95s, 2.74s (3:1)

IR-Spektren in Nujol, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in D_6 -Aceton.

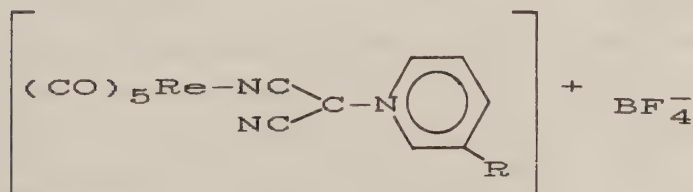
4. Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit

Pyridindicyanmethylen

Tetracyanethylenoxid reagiert mit Pyridinen in einer unübersichtlichen Reaktion zu Pyridindicyanmethylen (23).

Die Verbindungen lassen sich zu den N-Yliden zählen. Mit Mineralsäuren entstehen stabile Salze (24).

Über Koordinationsverbindungen mit diesen Betainen findet man in der Literatur keine Hinweise. Es lag nahe, die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ zu studieren. $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ reagiert mit den Betainen zu 21-23.



R=H 21, CH_3 22, CONH_2 23

Die Verbindungen fallen als hellgelbe Pulver an. 23 konnte nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden, beim Umkristallisieren tritt Zersetzung ein.

Gemäß einer MO-Berechnung sollte das Kohlenstoffatom am Pyridinring das Zentrum der höchsten negativen Ladung sein (21). Nach den IR-Spektren erfolgt die Koordination über die Nitrilgruppe, was vermutlich sterische Gründe hat.

Ein weiterer nucleophiler Angriff des $(CO)_5Re^+$ an die zweite Nitrilgruppe wird nicht beobachtet. Die IR-Spektren stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. 21 reagiert mit $Me_3N^+ \langle (CO)_5CrC(O)Me \rangle^-$ unter Verdrängung des Betains zu 81 (siehe S. 69).

Tab.6. IR-Spektren von 21-23:

	$\nu(CO), cm^{-1}$	$\nu(CN), cm^{-1}$
21	2162m, 2142w, 2040vs, 2003m.	2220w
22	2161w, 2109w, 2064vs, 2018m.	2186w, 2215m
23	2155w, 2120w, 2060vs, 2000m.	2210w, 2260w

Spektren in Nujol

5. Umsetzung von $(CO)_5ReFBB_3$ mit Verbindungen des Typs $Ph_3P=X$ ($X=CR_2, NR, O$) *

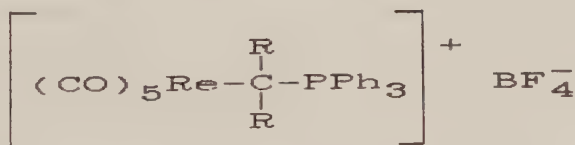
Verbindungen der allgemeinen Form $Ph_3P=X$ sind gekennzeichnet durch eine hohe Nukleophilie am Substituenten X. Das Phosphoratom hat Onium-Charakter. Die bedeutendsten Vertreter dieser Stoffklasse sind die Phosphorylide ($X=CR_2$), die in der organischen Synthese eine herausragende Bedeutung haben (25).

Über die Koordinationschemie von Phosphoryliden gibt es mehrere Übersichtsartikel (26).

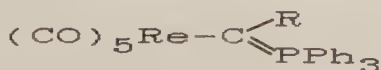
Die ersten Iminophosphorane wurden von Staudinger und Meyer aus tertiären Phosphanen und Aziden dargestellt (27). Neben zahlreichen speziellen Synthesen (28) entwickelten Horner und Oediger eine allgemeine Methode zur Darstellung von Triphenyliminophosphoranen (29). Die Koordinationschemie der Phosphinimine ist bisher noch nicht in einem Übersichtsartikel zusammenfassend dargestellt worden.

Triphenylphosphinoxid fällt als Nebenprodukt bei der Horner-Wittig-Synthese an (25). Metallkomplexe mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ sind vergleichsweise nur wenige bekannt (30).

Ausgehend von den Ergebnissen von Kaska und Mitarbeitern, die bei der stoechiometrischen Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ mit Phosphoryliden kein einheitliches Produkt erhielten (31), setzten wir $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ mit Phosphoryliden um. Wir erwarteten kationische Ylid-Komplexe der Form:



Die Zielverbindungen entstanden nicht, bei einem Überschuß an Ylid erhielten wir unter Umylidierung die von Kaska erstmals beschriebenen neutralen Komplexe 24-27.

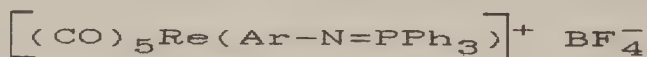


R H Me Et Ph

24 25 26 27

Bei Verwendung von Dimethylmethylenphosphoran sollte die Umylidierung vermeidbar werden.

Die isovalenzelektronischen Triphenyliminophosphorane (29) reagieren mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ zu den kationischen Komplexen 28-30.



Ar= p-Tol 28; 2-Pyr 29; p-C₆H₄CN 30.

Mit Triphenylphosphinoxid und $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ bildet sich 31:



5.1. Diskussion der spektroskopischen Daten

Die IR-Spektren weisen 24-31 als neutrale bzw. kationische Pentacarbonyle aus.

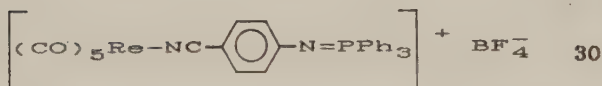
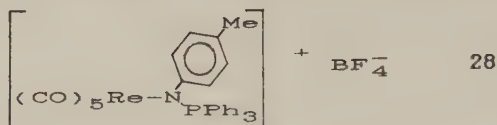
Die Koordination der eingesetzten Phosphinimine über den Imin-Stickstoff wird durch das Verschwinden der P-N-Valenzschwingung verfolgt. Die Koordinationsverschiebung der ³¹P-Resonanzen ist eine weitere Sonde zur Strukturaufklärung.

In 28 kann die Koordination nur über den Iminstickstoff erfolgen; das Verschwinden der P-N-Bande und die große ³¹P-NMR-Koordinationsverschiebung (30ppm) bestätigen dies.

Die Verbindungen **29** und **30** können als Koordinationsisomere auftreten. Nach MO-Berechnungen an den Modellsystemen $H_3P=N$ -Pyr und $F_3P=N$ -Pyr (21) sollte die Koordination über den Iminstickstoff als Zentrum der größten negativen Partialladung erfolgen.

Die geringe Koordinationsverschiebung (5ppm) der Phosphorresonanz von **29** gegenüber dem freien Liganden und die starke P-N-Absorption bei 1360cm^{-1} deuten auf eine Koordination am Pyridinstickstoff hin, was sterische Gründe haben muß. Die Koordination über die Nitrilgruppe in **30** läßt sich wie folgt belegen: im IR-Spektrum ist die Nitrilbande um 65cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Koordination hinweist. Die P-N-Valenzschwingung verändert ihre Lage und Intensität kaum. Die chemische Verschiebung des Nitrilkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 155ppm liegt außerhalb des Bereichs freier Nitrilgruppen (32). Auch die geringe Koordinationsverschiebung (5ppm) des Phosphoratoms in **30** belegt die Struktur. Die spektroskopischen Daten von **31** entsprechen unserem Strukturvorschlag; die Koordinationsverschiebung (22ppm) des Phosphoratoms in **31** ist von gleicher Größe wie in **29**.

Den Verbindungen 28-30 kommen somit folgende Strukturen zu:



Tab. 7. IR-Spektroskopische Daten von 24-31 (cm^{-1}).

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{P-N})$
24	2090vw, 1990vs, 1910s. ^A	
25	2085w, 1965vs, 1900s. ^A	
26	2085w, 1965vs, 1930s. ^A	
27	2080w, 1990vs, 1910s. ^A	
28	2195m, 2115m, 2020vs, 1975s. ^B	
29	2150m, 2080m, 2040sbr, 1935w. ^B	1360s
30	2170m, 2150w, 2110w, 2040vs, 2010vs, 1940w, 1910w. ^A	1355s 2260m (CN).
31	2165w, 2104w, 2052vs, 2005s. ^B	

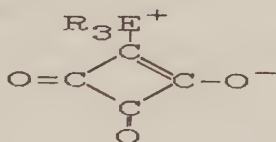
Tab. 8. NMR-Daten von 28-31 (ppm).

28	^1H : 7.70-6.32m (Aromaten), 2.45s (CH_3) ^c ^{31}P : 32.0 ^c
29	^{31}P : 19.0 ^d
30	^1H : 7.71-6.82m (Aromaten) ^e ^{31}P : 11.1s ^d ^{13}C : 178.3, 177.1 (CO), 154.9 (Ar-CN), 135-128.7, 125.5-120.7, 96.3 (Aromaten) ^e .
31	^{31}P : 52.9 ^d

^ain THF, ^bin KBr, ^cin CD_2Cl_2 , ^din CH_2Cl_2 , ^ein CDCl_3

6. Synthese von Quadrain-Komplexen

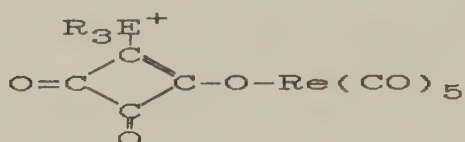
Durch Kondensation von Quadratsäure an nucleophile Agentien entstehen die tieffarbigen Quadrainbetaine (33):



Die Quadratsäure und ihre Derivate hat in jüngster Zeit zunehmendes Interesse in der Metallorganischen Chemie gefunden. Ausgehend vom Dichlorid der Quadratsäure sind mono- und dimetallierte Cyclobutendione beschrieben (34).

Mit dem Quadratatanion reagiert $(\text{CO})_5\text{ReOH}_2)^+$ zum zweikernigen Komplex $(\text{CO})_5\text{ReC}_4\text{O}_4\text{Re}(\text{CO})_5$ (35).

Über Alkylierungen oder Protonierungen an diesen Systemen findet man in der Literatur keine Hinweise. Durch Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit den Quadrainbetainen des Pyridins und des Triphenylphosphans entstehen 32 (Pyridin) und 33 (Ph_3P).



32 und 33 sind im festen Zustand völlig stabile Verbindungen, unlöslich in Methylenchlorid, THF und Ether. Dagegen tritt in Donorsolventien, wie Aceton oder Acetonitril Zersetzung in die kationischen Solvenskomplexe (35) und das freie Betain ein. Durch die Koordination eines Metalls an das Betain wird die Betainstruktur aufgehoben, der HOMO-LUMO-Abstand vergrößert und damit die Absorption in den kurzwelligen Bereich verschoben. Die Verbindungen 32 und 33 sind so nur noch schwach gefärbt. Ein weiterer Angriff an die Ketogruppen unter Ausbildung der zweikernigen Komplexe wird nicht beobachtet.

Die IR-Spektren von **32** und **33** weisen die Addukte als kationische Pentacarbonylderivate aus; eine signifikante Substituentenabhängigkeit der CO-Absorptionen tritt nicht auf.

Tab. 9 IR-Spektren von **32** und **33**:

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
32	2160w, 2050vs, 1985s	1795s, 1750m
33	2160w, 2040vs, 1985s	1775s, 1755m

Spektren in Nujol

7. Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ mit Monophosphan

Triorganylphosphane bilden mit allen Übergangsmetallen Komplexverbindungen (1), die nach Anzahl und Stabilität ein eigenes Kapitel in der Koordinationschemie bilden (36).

Die gegenüber seinen organischen Derivaten drastisch verminderte Basizität der Stammverbindung PH_3 bedingt, daß die Koordinationschemie des Monophosphan nicht den Umfang wie die der PR_3 -Komplexe erreicht.

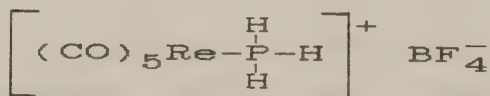
Phosphan-Komplexe dienen als Modellsubstanzen für MO-Berechnungen (37).

Die ersten Phosphan-Komplexe wurden von Fischer und Mitarbeitern dargestellt (38). Eher zufällig erhielten sie bei der Umsetzung eines Pentacarbonylchromcarben-Komplexes mit PH_3 $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PH}_3)_2$ als "recht beständigen" blaßgelben Komplex.

Monophosphan vermag also den gesamten Carbenrest und eine CO-Gruppe zu substituieren (39).

In der Folge wurde diese Reaktion zur Darstellung weiterer Phosphan-Komplexe angewandt (40); auch photochemisch lassen sich PH_3 -Komplexe erzeugen (41). Nickelocen reagiert mit Phosphoniumjodid unter Verdrängung von Cyclopentadien zu einem kationischen Cyclopentadienyl-bisphosphan-Nickel(II)-Komplex (42).

$(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ setzt sich in heterogener Reaktion mit PH_3 zu einem kationischen Phosphan-Komplex 34 um:



34 wird als farbloses, nach PH_3 riechendes Pulver isoliert; beim Versuch 34 umzukristallisieren tritt Zersetzung ein.

Nach geraumer Zeit findet man im Sinne der Rückreaktion $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ und das Hydrolyseprodukt $(\text{CO})_5\text{ReO}(\text{H})\text{BF}_3$.

Versuche, durch Umsetzung mit Basen, wie Triethylamin oder Butyllithium ein Proton unter Freisetzung des Neutralkomplexes zu abstrahieren, liefern kein einheitliches Produkt.

7.1. IR-Spektrum von 34

Die PH_3 -Valenzschwingung ist in 34 um etwa 100cm^{-1} gegenüber den isovalenzelektronischen Chrom und Wolfram

Verbindungen $(\text{CO})_5\text{MPH}_3$ (41) zu größeren Wellenzahlen verschoben. Die Deformationsschwingung des koordinierten Monophosphans liegt im gleichen Bereich wie die der Neutralkomplexe. Die Lage der Carbonylabsorptionen weist **34** als kationisches Pentacarbonyl aus. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum war wegen der Unlöslichkeit nicht registrierbar.

IR-Spektrum von **34** in Nujol:

$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$: 2158m, 2030vsbr;

$\nu(\text{PH})\text{cm}^{-1}$: 2460w; $\delta(\text{PH})\text{cm}^{-1}$: 995s.

8. Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit einem Amino-methylenboran

Ein aktuelles Gebiet der anorganischen Molekülchemie ist die Synthese niedrigkoordinierter Elementverbindungen (43), wie beispielsweise Aminomethylenborane (43b), mit einer B-C-Doppelbindung.

Die B-C-Bindung im 9-Fluorenyliden-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinoboran zeichnet sich durch eine hohe Reaktivität aus (44). Über Metallkomplexe mit diesem Methylenboran als Liganden haben S. Helm und H. Nöth vor kurzem berichtet (45).

Gemeinsam mit S. Helm versuchten wir, $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit dem Aminomethylenboran umzusetzen; wir erhielten eine gelbfarbene Verbindung **35**, die in nahezu allen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

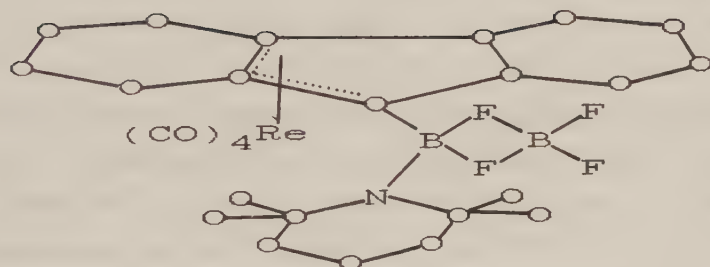
Durch langsames Eindunsten einer Ether/Pentan Lösung wurden für eine Roentgenstrukturanalyse Kristalle gezüchtet. Die Struktur erwies sich als nicht lösbar.

§.1. Diskussion der spektroskopischen Daten

Das IR-Spektrum weist die Verbindung als Tetracarbonyl aus. Im Bereich der ν_{BF} -Absorptionen findet man eine Vielzahl von Banden, die auf B-F-B-Brücken schließen lassen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum liefert zwei Signale, beide im Bereich für vierfach koordiniertes Bor (46). Das 1H -NMR-Spektrum enthält keine Informationen für unseren Strukturbeweis.

Eine π -Koordination am Fluorenylring, sollte im ^{13}C -NMR-Spektrum für die quartären C-Atome Signale bei 140-145ppm zeigen, eine π -Koordination chemische Verschiebungen von etwa 100ppm hervorrufen (47). Wir beobachten in **35**, entsprechend der geringen Symmetrie, mehrere Signale im Bereich von 119.7-134.9ppm. Die CO-Liganden liefern ein Signal bei 192.4ppm.

Aufgrund der spektroskopischen Befunde kann man annehmen, daß in **35** die Tetracarbonyl-Rhenium-Einheit π^3 -allylisch an den Aromaten gebunden ist:



35

Tab. 10 Spektroskopische Daten von 35.

$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	2133m, 2091w, 2060m, 2025vs, 1979s.
$^{11}\text{B-NMR ppm}$	B_A : 0.99 ($h_{1/2}$ 120Hz); B_B : -1.01 (40Hz)
$^{13}\text{C-NMR ppm}$	16.2, 34.9, 27.7, 58.1 (tmp) 119.7 120.6, 123.9, 124.2, 124.6, 125.3, 125.6, 126.4, 126.9, 127.5, 129.3, 134.9, (Aromaten) 192.4 (CO).

IR-Spektrum in CH_2Cl_2 , NMR-Spektren in CDCl_3 .

9. Synthese von Halogeno-verbrückten Komplexen

9.1. Vorbemerkungen

Bimetallische Komplexe des Typs $(M_2X_nL_2)$ ($M = Rh, Ir, Pt, Pd$; $X = \text{Halogen}$; $L = CO, PR_3, AsR_3, SbR_3$) mit Halogen-verbrückten Metallzentren sind eingehend untersucht und haben sich als wichtige Ausgangsverbindungen für die Metallorganische Synthese bewährt (1,48). Man kann annehmen, daß Reaktionen mit Donoren über die Spaltung einer Halogenbrücke, zu einem Solvensstabilisierten Teilchen mit einer Halogenbrücke führt (49). Im Bereich der eindimensionalen Leiter haben gemischtvalente Metallkomplexe, vor allem der Platingruppe, große Bedeutung; einige zeigen Halbleitereigenschaften (50).

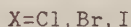
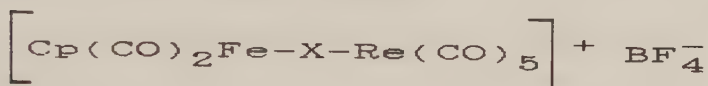
Auch bei Elektronentransfer-Reaktionen von d^0 -Metallhalogenokomplexen treten bimetallische, Halogen-verbrückte Intermediate auf (51). Bei Untersuchungen von flüchtigen Metallhalogeniden in der Gasphase wurden Halogen-verbrückte Oligomere nachgewiesen (52).

Man kennt eine Reihe von Komplexen mit einer Halogenbrücke, doch meistens wird diese durch zusätzliche Hilfsliganden verklammert. Dagegen sind nur von einigen Metallen molekulare Verbindungen mit einer Halogenbrücke bekannt (53).

Die Bildung der Komplexe erfolgt unter elektrophilem Angriff an eine M-X-Bindung, was entsprechend der geringen Nucleophilie des Halogens mit hochreaktiven Reagentien erfolgen muß.

9.2. Synthese kationischer Halogen-verbrückter Komplexe

Bei der Reaktion der Halogeno-Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-X}$ mit $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ fanden wir die heteronuklearen M_2 -Halogeno-komplexe 36-38.



Die Verbindungen fallen als schlecht kristallisierende dunkle Öle an, die möglichst rasch isoliert werden müssen, weil sonst Umlagerung zu den symmetrischen, von Fischer erstmals dargestellten, homometallischen Fe-Komplexen Fp-X-Fp^+ eintritt (53b).

Tab. 11 Spektroskopische Daten von $\text{Fp-X-Re}(\text{CO})_5^+$ 36-38:

X	$^1\text{H-NMR}$	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
Cl 36	5.06s	2156w, 2070m, 2047m, 2024m, 1987m.
Br 37	5.23s	2154w, 2124w, 2049vsbr, 2004vsbr.
I 38	5.32s	2154w, 2126w, 2061m, 2045s, 2015m, 1996m

Alle Spektren in CD_2Cl_2 bzw. CH_2Cl_2 aufgenommen.

Die Verbindungen zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwartungsgemäß nur ein Signal für den Cp-Ring.

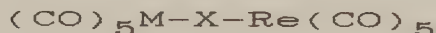
Die IR-Spektren sind wegen der Fülle der Banden wenig aussagekräftig, doch zeigen alle das gleiche Bandenmuster.

9.3. Synthese und Reaktivität neutraler Halogen-verbrückter Komplexe

Anionische Carbonylhalogenokomplexe $\text{Et}_4\text{N}^+ \left((\text{CO})_5\text{M-X} \right)^-$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sind leicht zugänglich (54) und wertvolle Ausgangsverbindungen, z.B. zur Synthese von Alkylmetallaten (55) oder anionischen Acetatokomplexen (56).

Reaktionen mit elektrophilen Reagentien sind nicht beschrieben. Bedingt durch die negative Ladung sollten derartige Anionen mit Elektrophilen reagieren.

Bei der Umsetzung mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ entstehen in THF die neutralen, Halogen-verbrückten Komplexe 39-43.

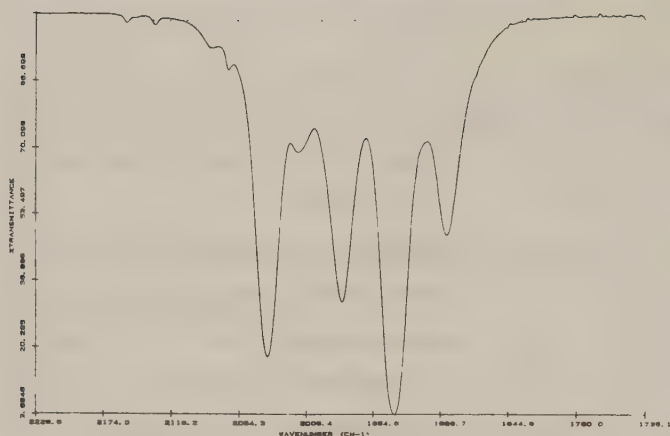


Tab. 12 Spektroskopische Daten von $(CO)_5M-X-Re(CO)_5$ 39-45

	M	X	$\nu(CO) \text{ cm}^{-1}$
39	Cr	Cl	2155w, 2132w, 2041vs, 2017w, 1980s, 1937vs, 1894m
40	Cr	Br	2152w, 2041s, 1982s, 1938s, 1894s
41	Cr	I	2148w, 2108vw, 2038s, 2011w, 1981s, 1938s, 1894m ^{13}C -NMR-Spektrum: 221.5, 213.6, 181.5, 177.9 (ppm)
42	W	Br	2150w, 2040s, 1978s, 1932s, 1895m
43	W	I	2142w, 2038s, 1982s, 1925s, 1875s
44	Cr	CH_3CO_2	2148w, 2073vw, 2039s, 1988m, 1937s, 1895m
45	Cr	CF_3CO_2	2148w, 2073vw, 2040s, 1967s, 1937s, 1895m

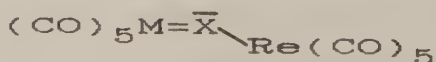
Alle Spektren in THF bzw. d^8 -THF.

Die Verbindungen fallen als gelbe (W) oder rote (Cr) Pulver an, die im festen Zustand nur kurzzeitig stabil sind und an der Luft rasch Wasser aufnehmen. Der Strukturbeweis beruht wegen der fehlenden Roentgenstrukturanalyse nur auf spektroskopischen Daten. Die IR-Spektren zeigen im CO-Bereich alle das gleiche Bandenmuster. Entsprechend der lokalen C_{4v} -Symmetrie der beiden Pentacarbonylmetallfragmente findet man in der Regel 6 Banden (zweimal: $2A_1+E$).



IR-Spektrum von **41** in THF, $\nu(\text{CO})$ -Bereich.

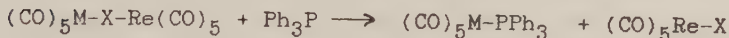
Das Vorliegen von $(\text{CO})_5\text{Re-X}$ und $(\text{CO})_5\text{M-THF}$ lässt sich IR-spektroskopisch eindeutig widerlegen. Die zweikernige Struktur wurde durch eine Molmassenbestimmung von **43** bestätigt. Die Bande bei der größten Wellenzahl verschiebt sich für **39-41** in der Reihe Cl, Br, J langwellig. Diesen geringen Effekt kann man auf das in dieser Reihe zunehmende π -Donorvermögen der Halogene zurückführen. Der Edelgasregel folgend kann man die Verbindungen **39-43** mit einer zumindest partiellen $(\text{CO})_5\text{Cr-X}$ -Doppelbindung formulieren.:



Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **41** zeigt die erwarteten vier Signale: zwei intensive Signale, die den äquatorialen Carbonylen zuzuordnen sind und zwei weniger intensive der trans-CO-Liganden. Im Verlaufe der Messung treten auch Signale von Zersetzungsprodukten auf. Als Zersetzungsprodukte sind isolierbar: $(\text{CO})_5\text{M}$, $(\text{CO})_5\text{Re-X}$, $(\text{CO})_5\text{Re}(\mu\text{-X})_2$ sowie farbige Oxidationsprodukte des Cr und W.

Die Multikern NMR-Spektroskopie ist eine hilfreiche Methode zur Strukturaufklärung (57). Als Sonden sind ^{35}Cl und ^{183}W in den hier vorgestellten Verbindungen geeignet. Der Wolframkern ist wegen der geringen Empfindlichkeit ($5.89 \cdot 10^{-2}/^{13}\text{C}$) und den fehlenden Vergleichsdaten nicht praktikabel (58). Um die Struktur von **39** zu beweisen, wurde ein ^{35}Cl -NMR-Spektrum aufgenommen, doch lieferte nur das Edukt $\text{Et}_3\text{N}^+[(\text{CO})_5\text{CrCl}]^-$ ein Signal bei 31.80ppm (rel. KCl in D_2O); $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ und **39** zeigten keine bzw. sehr breite, nicht interpretierbare Signale.

Entsprechend der labilen M-X-Re Brücke läßt sich die Bindung mit Donoren, z.B. Ph_3P , spalten.

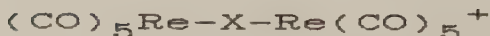
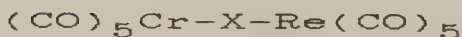
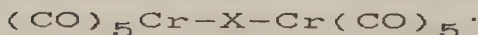
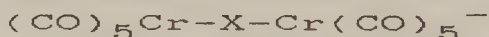


Diese Reaktion gehen auch die von Fischer dargestellten Verbindungen ein (53b).

Die μ -Halogenokomplexe 39-43 zeigen eine Beziehung zu den von Taube (59) untersuchten "inner sphere"-Reaktionen ; sie sind als Modelle für den aktivierten Komplex bei Redoxprozessen zu betrachten.

Unter Anwendung der Isolobal-Analogie (5): $(CO)_5Cr \cdot \dot{H}_2C$ und $(CO)_5Re \cdot \dot{H}_2C$ sind Alkylhalonium Methylide die organischen Referenzverbindungen. In der Tat wurden Verbindungen des Typs $H_3C-I-CR_2$ massenspektroskopisch nachgewiesen (60).

Mit den Verbindungen 39-43 ist die Serie der zweikernigen Halogenide von Chrom- und Rheniumcarbonyle komplett:



Bei der Umsetzung mit $\text{Et}_3\text{N}^+ \cdot (\text{CO})_5\text{M}-\text{O}_2\text{CR}^-$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$; $\text{R}=\text{CH}_3, \text{CF}_3$) (56) entstehen die Carboxylat-verbrückten Addukte 44 und 45, die sich allerdings nicht isolieren ließen. Beim Ausfällen oder Entfernen des Lösungsmittels sind nur braune, paramagnetische Harze zu erhalten.

10. Synthese Pseudohalogen-verbrückter Komplexe

10.1. Vorbemerkungen

Der Begriff Pseudohalogene wurde erstmals 1925 von Birckenbach als ein nützliches Modell zur Klassifizierung von Atomgruppen formuliert (61). Zu den Pseudohalogenidionen zählt man: CN^- , CNO^- , NCO^- , NCS^- , NCSe^- , Ns^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$ und $\text{C}(\text{CN})_3^-$. Gemeinsames Kennzeichen dieser Ionen ist ihre ausgeprägte Halogenid-ähnlichkeit, die vor allem in der Schwerlöslichkeit der Silbersalze und in ihrem komplexchemischen Verhalten zum Ausdruck kommt (62).

Die Chemie der Pseudohalogene ist immer noch ein aktuelles Gebiet der Molekül- und Komplexchemie (62,63). Von Verbindungen mit "single bridged" Pseudohalogeniden sind vergleichsweise wenige bekannt; insbesondere fehlen noch verlässliche Synthesestrategien.

10.2. Cyanid-Brücken

Die Mehrzahl der bekannten Cyanokomplexe sind anionische Koordinationsverbindungen, wie beispielsweise das gelbe

und rote Blutlaugensalz. Die übliche Koordinationsweise des Cyanidions als Brückenligand (64) ist die M-CN-M, "end-on" Form, die sowohl in polymeren Cyaniden, wie etwa dem Berlinerblau, als auch in neutralen (65,66), anionischen (67) und kationischen (65,68) Verbindungen angetroffen wird.

K.Raab synthetisierte Cyanokomplexe des Typs: $(\text{NC})_n\text{M}(\text{CN-Re}(\text{CO})_5)_n$ und Dikationen $\text{M}(\text{CN-Re}(\text{CO})_5)_2$ (M=Au, n=1; M=Pt, n=2) (65).

Die anionischen Pentacarbonylcyanide des Chrom und Wolfram addieren eine Vielzahl von Elektrophilen unter Bildung von Isocyanidkomplexen (69).

Bei der Umsetzung mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ erhielten wir die farblosen Cyano-verbrückten Komplexe 46 und 47:



Die Synthese kann im wässrigen oder nichtwässrigen Milieu durchgeführt werden. Auf die Synthese des Molybdänhomologen wurde wegen der bekannten Instabilität von $(\text{CO})_5\text{Mo-X}$ -Verbindungen verzichtet (70). Für eine Roentgenstruktur geeignete Kristalle konnten wegen Zwillingsbildung nicht erhalten werden. Die isovalenzelektronischen Chrom und Wolfram-Verbindungen $(\text{CO})_5\text{MCN}^-$ sind bekannt (67). Bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit $\text{Cp}(\text{CO})(\text{CN})_2\text{Fe}^-$ entsteht 48:



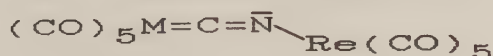
Tab.13 Spektroskopische Daten von 46-48:

	$\nu(\text{CO}, \text{CN}) \text{ cm}^{-1}$	$^1\text{H-NMR}$
46 (Cr)	2161vw, 2127w, 2095vw, 2050s ^a , 2007m, 1979m, 1939s 1925sh.	
47 (W)	2162w, br, 2127w, 2101w, 2056s ^b , 1976s, 1935m.	
48 (Fe)	2163w, 2129m, 2104m ^c , 2046s, 2017s, 2005s, 1969m, 1954m, 1941m.	4.75s (Cp) ^d

^ain THF, ^bin Methylenchlorid, ^cin Nujol, ^din CD_2Cl_2 .

Eine Zuordnung der $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden ist wegen Schwingungskopplung nicht eindeutig möglich (71). Das Infrarotspektrum von 48 ist wegen der Fülle der Banden ebenfalls nicht interpretierbar.

Da nur wenige molekulare CN-verbrückte Komplexe bekannt und roentgenographisch untersucht sind, ist eine Aussage über die Geometrie der M-CN-Re Einheit nicht möglich. I.a. findet man leicht abgewinkelte Strukturen (68a). Der 18-Elektronenregel entsprechend kann man die Verbindungen 46 und 47 auch als Carbenoide auffassen:



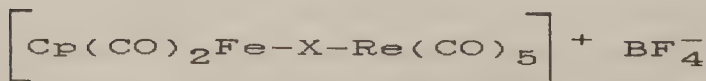
10.3. Azid-, Cyanat- und Thiocyanat-Brücken

Es gibt eine große Zahl von zweikernigen dimeren Metallkomplexen der Form $(M-X)_2$ mit dem Azid-, Cyanat- und Thiocyanat-Ion am Brückenkopf, die z.T. auch roentgenographisch erforscht sind (72). Nur wenige Beispiele mit einer Einfachbrücke sind bekannt (73).

Bei der Umsetzung von $Et_4N^+ \langle (CO)_5Mn \rangle^-$ ($M=Cr, W$) mit $(CO)_5ReBF_4$ sollte ein Azid-verbrückter Zweikernkomplex zugänglich sein. Doch war es nicht möglich, ein einheitliches Produkt zu erhalten. Selbst bei tiefen Temperaturen konnte das Produkt nicht nachgewiesen werden, obwohl die Bildung von $Et_4N^+ BF_4^-$ einen Reaktionsverlauf in dieser Weise nahelegt. IR-spektroskopisch lassen sich Cyanatspezies nachweisen. Die Bildung von Cyanat in Gegenwart von Carbonylen und Azidionen ist bekannt und mechanistisch untersucht (74).

Das Azidion kann als 1,1 oder 1,3 Brückenligand auftreten (75).

Ein kationischer Komplex mit Azidbrücke entsteht bei der Umsetzung von $Fp-N_3$ mit $(CO)_5ReBF_4$; in gleicher Weise bildet sich auch die Cyanatbrücke:



$X=N_3$: 49; $X=NCO$: 50

Neutrale Komplexe mit Cyanat- und Thiocyanatbrücken entstehen durch Umsetzung der anionischen Vorstufen:



X\M	Cr	W
NCO	51	52
NCS	53	54

Das Cyanation verbrückt meistens über das Stickstoffatom (75). Das Thiocyanation hat eine vielfältige Strukturchemie (76); man kennt N,S-, N,N- und S,S-Brücken.

10.4. Diskussion der IR-spektroskopischen Daten von 49-54

Aus den charakteristischen Gruppenfrequenzen soll durch Vergleich mit Literaturdaten die Koordinationsweise der Brückenliganden bestimmt werden, Tab.14 enthält die IR-Daten von 49-54.

Tab.14 Spektroskopische Daten von 49-54 und der jeweiligen Vorstufen

	$^1\text{H-NMR}$	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{X}), \text{cm}^{-1}$
49	5.27 ^a	2169vw, 2048vs, 2018m 1990m	2104m
Fp-N ₃	5.1	2064, 2024	2010

Tab. 14 Fortsetzung

50	2181vw, 2167vw, 2156w, 2286m, 2253m, br 2101sh, 2057vs, 2049vs 2013m, 1995m ^a	
Fp-NCO	2062, 2017	2240
51	2162vw, 2153vw, 2043vs 1985m, 1939s, 1880m ^c	2362vw, 2340vw
Cr-NCO	2057s, 1923vs, 1856m	2240m
52	2190w, 2155w, 2043vs 1975s, 1930s, 1895s ^c	2249m
W-NCO	2062s, 1915vs, 1854m	2230m
53	2152m, 2092w, 2071m, 2046vs, 2009s, 1941vs, 1902s ^c	593m 577m
Cr-NCS	2115m, 2066w, 1934s 1882m	791m
54	2148m, 2048s, 2010m, 1934s, 1899m ^c	597m 589m
W-NCS	2105m, 2067w, 1920s, 1873m	803m

^ain CD₂Cl₂, ^bin CH₂Cl₂, ^cin THF

Die Koordination der beiden Metalle an das Azidion in **49** erfolgt, wie ein Vergleich mit bekannten Strukturen ergibt (77), über N(1). Die lineare 1,3-Brücke ist nach den vorhandenen Daten unwahrscheinlich. Entsprechend der kationischen Ladung von **49** und charakteristisch für verbrückendes Azid, ist die Azidbande zu höheren Wellenzahlen verschoben. Eine Umwandlung von **49** in **50** ist nicht zu beobachten.

Koordiniertes Cyanat absorbiert i.a. um 150cm^{-1} Wellenzahlen höher als der entsprechende Azidokomplex (74). Dies erleichtert die Zuordnung der Banden, weil im Bereich von 2300cm^{-1} keine CO-Absorptionen auftreten. Bei der Alkylierung von $(\text{CO})_5\text{CrNCO}^-$ wurde ein Neutralkomplex mit koordinierten Organylcyanat postuliert, mit ähnlicher Bandenlage (78a).

In 50-52 sind die Absorptionen der Cyanatgruppe gegenüber den Edukten zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegen im gleichen Bereich wie in $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCO})_2$ (2197cm^{-1}) (78b), sind aber von geringerer Intensität. 50-52 sind als 1,1-verbrückte Cyanatokomplexe zu betrachten.

Die Koordination des Thiocyanats läßt sich durch die CN- und CS-Schwingungen im Infrarotspektrum studieren (79). Bei der Alkylierung von $(\text{CO})_5\text{CrNCS}^-$ entsteht $(\text{CO})_5\text{CrNCS-R}$ (77,80). Die synthetisierten μ -NCS Komplexe 53 und 54 sind 1,3 verbrückt; die spektroskopischen Daten bekannter Verbindungen bestätigen dies zweifelsfrei (79).

10.5. Tricyanmethanid-Brücken

Das Tricyanmethanidion wurde schon im vorigen Jahrhundert erstmals dargestellt (81); als Komplexbildner wurde es allerdings viel später erkannt (82). Eine Röntgenstrukturanalyse weist das Tricyanmethanidion als planares, trigonales Anion aus (83). Die Komplexchemie des $\text{C}(\text{CN})_3^-$ ist vielfältig;

anionische Pentacarbonyltricyanmethanide der Vb-Metalle sind bekannt (82a), ebenso neutrale Komplexe wie FpNCC(CN)_2 (82a) oder $(\text{CO})_5\text{Re-NCC(CN)}_2$ (84). Von den Platin- und Rhodiummetallen sind ebenfalls Beispiele bekannt (85). Als Brückenligand tritt das Tricyanmethanidion nur in polymeren Komplexen auf (86). Über erfolgreiche Alkylierungen oder Protonierung am koordinierten Tricyanmethanid wird nicht berichtet; daher lag es nahe, monomere Tricyanmethanidverbindungen mit der metallorganischen Lewisäure $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ umzusetzen und so eine Tricyanmethanido-Brücke planmäßig aufzubauen.

10.5.1 Synthese von verbrückten Tricyanmethanid-Komplexen

Bei der Reaktion von FpNCC(CN)_2 und $\text{Et}_4\text{N}^+ \langle (\text{CO})_5\text{WNCC(CN)}_2 \rangle^-$ mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ entsteht der kationische Komplex 55 bzw. der neutrale Komplex 56:

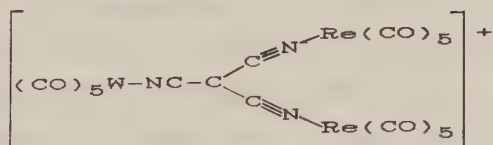


Die Verbindungen fallen als gelbe (W) oder orange-farbene (Fe) Pulver an. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse waren wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindungen nicht zu erhalten.

Das von W. Sacher synthetisierte $(\text{CO})_5\text{ReNCC}(\text{CN})_2$ (84) reagiert mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ zu einem schwer löslichen Addukt 57. Es war nicht möglich, diese Verbindung durch Umkristallisieren zu reinigen.

In stark koordinierenden Lösungsmitteln, wie Aceton, Acetonitril zerfällt 57 in den Ausgangskomplex und den kationischen Solvenskomplex.

56 läßt sich durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ oder durch entsprechend eingestellte Stöchiometrie direkt zum sternförmigen 58 umsetzen:



Tab. 15 Spektroskopische Daten von 55-58:

$^1\text{H-NMR}$	$\nu(\text{CN}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
55 5.63s (Cp) =	2237mbr, 2168m	2110w, 2065vs, 2032m, 2021m
56	2260m, 2220m, 2195m	2180m, 2100msh, 2050vs, 2000s 1980sh, 1965vs 1840vs
57	2247m, 2241m, 2194m 2182m	2169m, 2078vs, 2040vs, 2028vs, 2013vs, 1969sh
58	2234w, 2221w	2167v, 2059vs 2022m, 1977m 1939vs, 1900m

(a) in CD_2Cl_2 , (b) in CH_2Cl_2 , (c) in THF, (d) in Nujol.

Die IR-Spektren zeigen im CO-Bereich die für die Carbonylfragmente typischen Bandenmuster. Gegenüber dem $C(CN)_3^-$ -Ion beobachtet man eine Aufspaltung der CN-Banden sowie deren deutliche Verschiebung zu größeren Wellenzahlen.

In 58 sind die CN-Absorptionen von sehr geringer Intensität; eine Koordination über den Kohlenstoff des Tricyanmethanids sollte wenigstens eine starke Nitrilbande hervorrufen.

11. Electrophiler Abbau von d^8 - L_2MX_2 -Komplexen

Bisphosphankomplexe des Platins und Palladiums $(R_3P)_2MX_2$ sind mit einer Vielzahl von Anionen X bekannt (48). Eine wichtige Reaktion dieser Verbindungen ist die nucleophile Substitution unter Verdrängung des Liganden X. Auch Reaktionen mit electrophilen Reagentien wurden beschrieben: bei der Organoborierung von Pt/Pd-Acetyliden entstehen Vinylverbindungen (58b), die Umsetzung mit Mineralsäuren, BF_3 -Etherat oder Oxidationsmitteln führt unter Verlust eines Substituenten X zu verbrückten Komplexen (87):



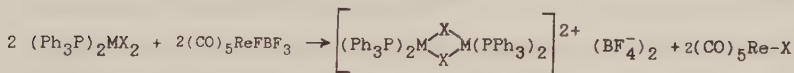
X= z.B. Cl, N₃, NCS...

Der Reaktionsmechanismus läßt sich als electrophiler Angriff des BF_3 an X erklären, das Abbauprodukt $\text{F}_3\text{B-X}^-$ ist in der Regel nicht faßbar; isoliert werden die Tetrafluoroborat-Salze.

11.1 Reaktivität von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ gegenüber $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ (M=Pd, Pt)

Bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit einer Reihe von Halogeno- und Pseudohalogenokomplexen des Typs L_2MX_2 sollten der Reaktionsverlauf verfolgt und eventuelle M-X-Re verbrückte Zwischenstufen nachgewiesen werden.

Mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ war der Reaktionsverlauf eindeutig. Nach kurzer Reaktionsdauer wurden die bekannten, zweikernigen Platin- und Palladiumkomplexe sowie das $(\text{CO})_5\text{ReX}$ -Abbauprodukt (65) isoliert. Die postulierte Zwischenstufe konnte nicht nachgewiesen werden, doch läßt ein kurzzeitiger Farbwechsel zu Beginn der Reaktion auf verbrückende Spezies schließen.



M=Pt, X=Cl: 59

M=Pd, X=NCS: 60

M=Pt, X=N₃ : 61

Die entstandenen Verbindungen wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten durch Vergleich mit Literaturdaten (87) eindeutig identifiziert. Bei der Reaktion der zu 61 homologen Pd-Verbindung sollte das gleiche Produkt entstehen; man isoliert sehr schön ausgebildete, gelbfarbene rhombische Kristalle 62, die nach Entfernen der Mutterlauge rasch verwittern. Das IR-Spektrum zeigt zwei charakteristische Banden: eine im Azid- und die andere im Cyanatbereich (keine CO-Banden), so daß man auf die Bildung einer gemischten Azid/Cyanat-verbrückten Verbindung schließen kann. Die postulierte Rheniumazid Verbindung ist wie bei 61 nicht faßbar, da sie rasche Umlagerung in Isocyanatspezies erfährt. Die Elementaranalyse einer Lösungsmittelfreien Probe von 68 bestätigt diese Zusammensetzung nicht. Auch das Vorliegen eines nichtstöchiometrischen Gemisches der reinen Azid- und Isocyanat-Verbindungen läßt sich IR-spektroskopisch nicht bestätigen; die reinen Verbindungen absorbieren bei anderen Wellenzahlen (87b). Eine Tieftemperaturroentgenstrukturanalyse konnte das Strukturproblem nicht klären; sie erwies sich als nicht lösbar.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß $(CO)_5ReFBF_3$ sich auch bei diesen Reaktionen als Lewissäure verhält und eine elegante Methode bietet, den Reaktionsverlauf zu verfolgen.

Tab. 16 Spektroskopische Daten von 68:

IR-Spektrum	2073s, 2164s (in Nujol)
^{31}P -NMR-Spektrum	35ppm (in CD_2Cl_2)

12. Synthese und Strukturen von Chalkogenid-verbrückten Metallkomplexen

12.1. Vorbemerkungen

Es gibt eine große Zahl von Koordinationsverbindungen mit verbrückenden Chalkogeniden.

Die ersten Beispiele mit Oxobrücken sind die von A.Weiss, G.Nagorsen und A.Weiss dargestellten Mercuro-oxoniumsalze, $\langle \text{O}(\text{HgX})_2 \rangle^+$ (88).

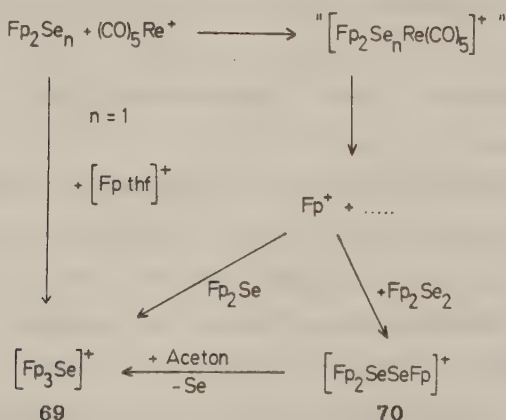
In der belebten Natur spielen Eisen-Schwefel-Proteine eine wichtige Rolle und sind Gegenstand umfangreicher Untersuchungen (89). Auch als Katalysatoren für die Entschwefelung von Rohöl durch Hydrosulfurierung (HDS) werden bimetallische schwefelhaltige Komplexe diskutiert(90).

Das kaum überschaubare Gebiet der Chalkogen-verbrückten Metallkomplexe läßt sich eingrenzen, wenn man nur Verbindungen mit einem Chalkogenatom, ohne Metall-Metall-Wechselwirkungen diskutiert.

Über Metallkomplexe mit Chalkogenidbrückenliganden hat in letzter Zeit eine intensive Forschung eingesetzt (91). Einige Arbeitsgruppen benutzen für derartige Komplexe die Bezeichnung "nackte Hauptgruppenelemente" (92) zwischen Übergangsmetallen. Diese Wortwahl erscheint mir unpassend, denn die Hauptgruppenelemente dienen als Brückenliganden und sind nicht, wie beispielsweise solvensfreie Ionen in Lösung, ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen des Systems.

Ausgehend von den Ergebnissen von W. Sacher (77), der bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit Alkali-chalkogeniden die sternförmigen Sulfonium, Telluronium und Selenoniumsalze $(\text{us-E}(\text{Re}(\text{CO})_5)_3)^+$ erhielt (93), versuchten wir, Heterometall-substituierte Chalkogeniumsalze durch Umsetzung von $\text{Fp-Se}_n\text{-Fp}$ ($n=1,2$) mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ zu erhalten (94). Diese Arbeiten wurden gemeinsam mit Prof. W.A. Herrmann und seinen Mitarbeitern durchgeführt, die bereits früher zeigen konnten, daß die Se-Brücke nucleophilen Charakter besitzt(95).

Doch verlief die Reaktion nicht in der erwarteten Weise, als einzige isolierbare Produkte gewannen wir die Salze 69 und 70.



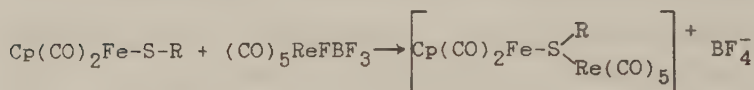
Schema 1

Die Überraschende Bildung der Salze 69 und 70 läßt sich durch einen elektrophilen Angriff des $(\text{CO})_5\text{Re}^+$ an die Selenbrücke erklären. Das Intermediat, unsere Zielverbindung, spaltet das koordinativ ungesättigte Fp^+ -Fragment ab, das sich seinerseits an noch nicht umgesetztes Fp-Se-Fp anlagern kann (Schema 1). Über den Verbleib der Rheniumfolgeprodukte läßt sich keine eindeutige Aussage machen. Bei einer genauen spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsgemisches ließ sich in jeder Phase der Reaktion ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufnehmen, d.h. die Bildung radikalischer Zwischenstufen durch Einelektronenübergänge ist unwahrscheinlich, was auch anhand der IR-Spektren belegt ist: weder $(\text{CO})_5\text{Re}_2$, Fp_2 noch der gemischte Fe-Re Cluster waren nachweisbar.

Aus einer Acetonlösung von 70 scheidet sich in kurzer Zeit Selen unter Bildung von 69 ab.

Um diesen unerwarteten Reaktionsverlauf besser zu verstehen setzten wir die isolobalen Eisenthiole (Fp-SR , R=Me, Ph) mit $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ um, weil sich Methyl- oder Phenylgruppen in Gegenwart von Cp-Protonen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch leichter detektieren lassen.

Wir erhielten bei der Reaktion mit beiden Thiolaten in hohen Ausbeuten die Sulfoniumsalze 71 und 72 (94).



R=Me 71; R=Ph 72

Es ließen sich in keinem Fall, selbst nach mehrtägigen Reaktionszeiten oder durch Variation der Lösungsmittel, Umlagerungsprodukte nachweisen. Offenbar ist die Fe-S-stabiler als die Fe-Se-Bindung und daher die Bildung von Folgeprodukten nicht begünstigt.

Über die Synthese von Metallcarbonyl-Derivaten mit "singly bridged alkylthio groups" wurde erstmals von Ruff berichtet (96).

Die isovalenzelektronischen neutralen Verbindungen (97) und ein kationisches Derivat (98) sind bekannt.

Die spektroskopischen Daten von 69-72 stehen im Einklang mit den gefundenen Strukturen (siehe Tab.16). Die relativ große Koordinationsverschiebung der ¹H-Signale der Methylprotonen in 71 zeigt den Sulfoniumcharakter des zentralen Schwefelatoms.

Tab. 16 spektroskopische Daten von 69-72:

	$\delta\text{-}^1\text{H}$ in ppm (*)	$\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}
69	5.42(0.47)s (Cp) ^A	2048s, 2030m, 2015m, 1985vs ^B .
70	5.29s (5H,Cp), 5.24s (10H,Cp) ^C	
71	2.66(1.08)s (3H,Me) 5.63(0.76)s (5H, Cp) ^A	2155ms, 2092vw, 2051vs, 2047vs, 2023sh, 1999sh ^D .
72	7.22-7.39m (5H,Ph) ^C . 5.50(0.67)s (5H,Cp)	2156m, 2037vs, 2005vs, 1987vs, 1933sh ^E .

(A) in Aceton- d_6 , (B) in CH_2Cl_2 , (C) in CD_2Cl_2 , (D) in Aceton, (E) in KBr. *Koordinationsverschiebung .

Von den Verbindungen 69-71 wurden Roentgenstrukturanalysen angefertigt, die unsere Strukturvorschläge bestätigen.

12.2. Beschreibung der Strukturen von 69-71

69 bildet eine abgeflachte Pyramide mit Se an der Spitze. Verbindungen mit dem Strukturelement M_2E sind selten; als Beispiele seien genannt: $(\text{E}(\text{HgX})_3)_+^+$ (88), $(\text{E}(\text{AuPPh}_3)_3)_+^+$ (99,100) $(\omega\text{-E}(\text{Re}(\text{CO})_5)_3)_+^+$ (E=S, Se, Te) (93) und $\text{Fp}_2\text{SeMn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (101).

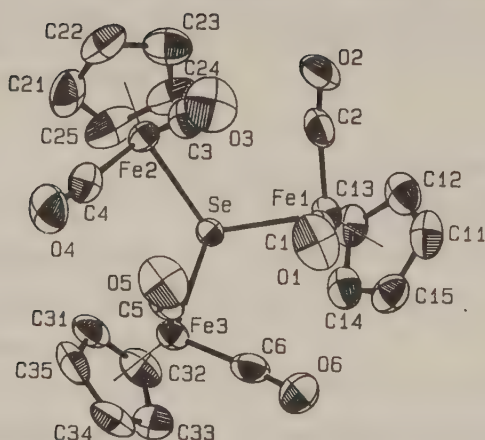


Abbildung 1 Molekülstruktur von **69** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der mittlere Fe-Se-Abstand beträgt in **69** 243.6pm. Gemäß der Edelgasregel und beim Vergleich mit anderen Fe-Se-Abständen (102) liegen in **69** Metall-Chalkogen Einfachbindungen vor. Die Fe-Fe-Abstände liegen mit 400pm von bindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen weit entfernt. Die Abflachung der pyramidalen FeSe-Einheit führt an der Pyramidenspitze zu einer Winkelsumme von 339.3° und ist, wie im $(\text{CO})_5\text{ReS}^+$ (93) auf die Häufung sperriger Reste um das Chalkogenatom und nicht auf signifikante Metall-Chalkogen- π -Bindung zurückzuführen.

Tab. 17 Vergleich von wichtigen Bindungsparametern in M_3E -Komplexen:

Verbindung	Winkelsumme	Abstände M-E
69	338.7	247.7-244.8
Re_3S^+	358.5	254.8 (93)
Re_3Te^+	337.8	284.2 (93)
Me_3S^+	103	(103)

Tab. 18 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in 69:

Fe-Se _{gemittelt}	246.3	Fe-CO _{gemittelt}	177.2
C-O _{gemittelt}	114.4	Fe-Cp _{gemittelt}	209.5
Fe(1)-Se-Fe(2)	112.56(3)		
Fe(1)-Se-Fe(3)	112.22(3)		
Fe(2)-Se-Fe(3)	114.54(3)		

In 70 (Abb.2) liegt ein Selenatom an der Spitze einer abgeflachten Pyramide, die aus 2 Fp-Resten und den beiden Selenatomen gebildet wird. Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel sind Tabelle 18 zu entnehmen.

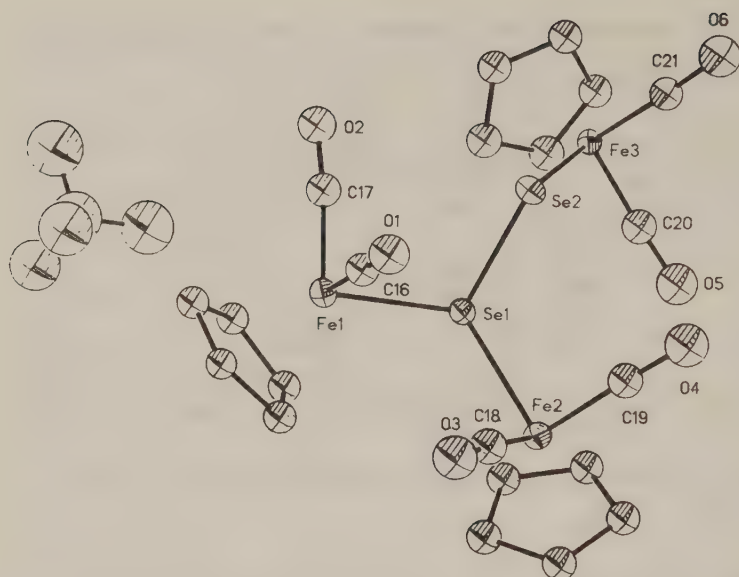


Abb. 2. Molekülstruktur von **70** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Winkelsumme an der Spitze beträgt 323.5° und ist damit rund 15° kleiner als in **69**, was vermutlich sterische Gründe hat. Die drei Fe-Se-Bindungen unterscheiden sich nicht signifikant (241.0–243.0 pm) und entsprechen denen in **69** und in Fp-Se-Fp (95) und damit einer Einfachbindung (102). Der Se-Se-Abstand fällt ebenfalls in den Bereich, der für eine Einfachbindung üblicherweise angenommen wird (233–238 pm) (104). 234 pm werden in elementarem Se_8 gefunden (105), Werte von 228 pm in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9(\text{u}_2\text{-Se})_2$ (106), $(\text{FeW}(\text{CO})_9(\text{u}_2\text{-Se})_2)^+$ (107) und in organischen Diseleniden (108).

Tab. 19 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **70**:

Se(1)-Se(2)	237.8(2)	Se(1)-Fe(1)	241.7(2)
Se(2)-Fe(3)	241.0(2)	Se(1)-Fe(2)	243.0(2)
Fe-Cp _{gemitt.}	209.7	Fe-CO _{gemitt.}	175.3
C-O _{gemitt.}	116.1	B-F _{gemitt.}	132.9

Se(1)-Se(2)-Fe(3)	103.9(1)
Se(2)-Se(1)-Fe(1)	100.3(1)
Se(2)-Se(1)-Fe(2)	109.0(1)
Fe(1)-Se(1)-Fe(2)	114.2(1)

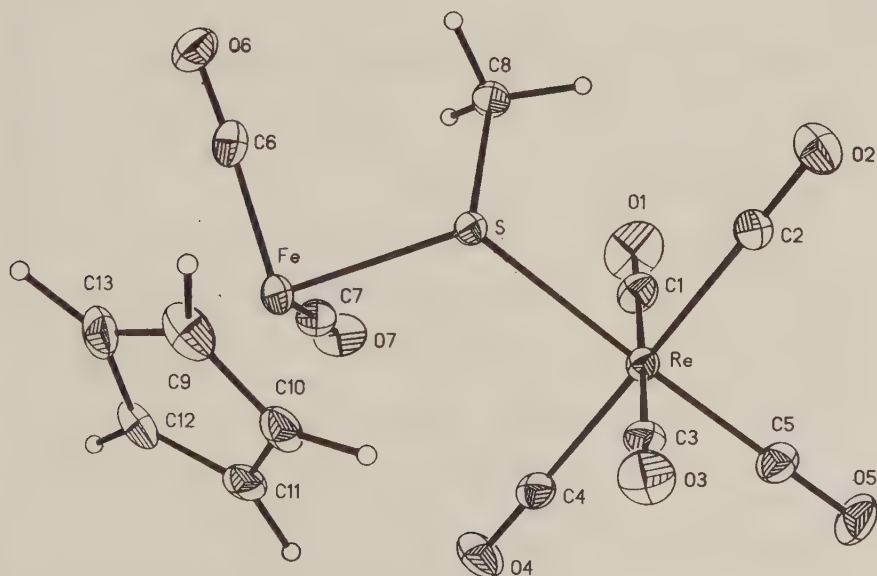


Abbildung 3. Molekülstruktur von **71** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

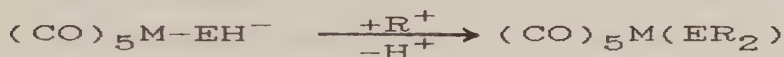
In 71 (Abb.3, Bindungslängen und Bindungswinkel siehe Tab.20) ist der Re-S-Abstand (252.3pm) 2.5pm kürzer als der mittlere Re-S-Abstand in $(\text{CO})_5\text{Re}(\text{S})^+$ (93). Dieser geringe Unterschied beruht vermutlich auf der Häufung sehr sperriger Gruppen in der ReS -Verbindung. Der Fe-S-Abstand (229.4pm) entspricht dem für $\text{Fp}_2(\text{u}_2\text{-SEt})^+$ (109) und Fp-SEt (109) gefundenen Werten (229.7pm bzw. 229.6pm). Der Winkel Fe-S-Re (119.4°) ist praktisch gleich dem Winkel W-S-W (119.7°) in $(\text{CO})_5\text{W-S(Me)-W(CO)}_5\text{Cp}$ (97). Dieser Winkel wird in den jeweiligen Verbindungen im wesentlichen durch den Raumbedarf der gebundenen Gruppen bestimmt (siehe Tabelle 2). Auch 71 läßt sich wie 69 und 70 als abgeflachte Pyramide beschreiben. Die Goldverbindungen $(\text{E}(\text{AuPPh}_3)_3)$ lassen sich nicht mit den hier diskutierten Strukturen vergleichen, da hier Au-Au-Kontakte eine starke Pyramidalisierung bewirken (100).

Tab.20 Ausgewählte Bindungsparameter von 71 (Längen in pm, Winkel in°).

Re-S	251.8(13)	Fe-S	229.9(14)
C-S	182.3(52)	Fe-CO _{gemitt.}	177.8
Re-CO _{gemitt.}	199.2	Fe-Cp _{gemitt.}	209.7
ReC-O _{gemitt.}	113.5	FeC-O _{gemitt.}	113.9
B-F _{gemitt.}	133.5		
Re-S-Fe	119.6(4)	Re-S-C(8)	104.0(25)
Fe-S-C(8)	107.2(19)		

12.3. Synthese von SH-verbrückten Komplexen

M.Höfler (110) beschreibt die Alkylierung von $\text{Ph.As}^+ \langle (\text{CO})_5\text{M-XH} \rangle^-$ mit Trialkyloxoniumsalzen ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$):



Bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ mit den anionischen Hydrogensulfiden des Chrom und Wolfram isolierten wir die neutralen, zweikernigen Hydrogensulfid-verbrückten Komplexe **73** ($\text{M}=\text{Cr}$) und **74** ($\text{M}=\text{W}$).



In **73** und **74** besitzen die beiden Metalle Edelgaskonfiguration. Anionische SH-verbrückte Komplexe sind bekannt (110). Die Weiterreaktion zur Trimetallierten Spezies Re_2WS wurde nicht beobachtet.

Wie die starke Tieffeldverschiebung des Protons in **74** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Vergleich mit anderen SH-Verbindungen (Tab.21) ausweist, sollte es eine recht hohe Acidität besitzen. In der Tat verschwindet das Protonensignal sofort nach Zugabe von Deuteromethanol. **74** läßt sich mit NaH deprotonieren und mit Oxoniumsalzen zum Thiolat-verbrückten Derivat alkylieren.

Tab. 21 Spektroskopische Daten von **73-74** und einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\delta\text{-}^1\text{H}(\text{SH})\text{ppm}$	$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$
73 (W)	2.53 ^A	2153m, 2029vs, 1975s, 1914vs, 1895s, 1869s, 1854s, 1842s ^B
74 (Cr)		2151w, 2097vw, 2063w, 204 2016m, 2008m, 1981s, 1933vs, 1901sh ^C
$(\text{CO})_{10}\text{CrSH}^-$	-3.58 ^A	2055sh, 2040sw, (110) 1965sh, 1930vs, 1907m, 1865vs ^C
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrSH}$	3.91 ^D	(111)

(A) in Deutero-THF, (B) in Nujol, (C) in Methylenchlorid, (D) in Toluol- d^8 .

13. Synthese und Struktur von $(\text{Fp-PPh}_2\text{-Re}(\text{CO})_5)^+\text{BF}_4^-$ 75

Phosphan- und Phosphidokomplexe spielen eine große Rolle in der Organometallchemie (36). Von allen Übergangsmetallen kennt man Phosphankomplexe (1). Eine charakteristische Eigenschaft von Phosphidokomplexen ist, bedingt durch die hohe Basizität des Phosphors,

die Verdrängung von Liganden unter Ausbildung von dimeren Zweikernkomplexen (112). Aus diesem Grunde kennt man nur eine geringe Zahl von stabilen Komplexen mit terminaler Phosphidogruppe. Beispiele sind die vergeblichen Versuche von Vahrenkamp, neutrale Pentacarbonylrheniumphosphide darzustellen (113). Die Dimerisation läßt sich durch elektronenziehende Reste am Phosphor unterdrücken. Man kennt nur wenige Beispiele von Komplexen mit nur einer Phosphidobrücke ohne Metall-Metall-Kontakte (113,114).

Bei der Reaktion von $(CO)_5ReFBF_3$ mit $Fp-PPh_2$ erhielten wir ein Gemisch von zwei Verbindungen: gelbe Rheniumhaltige Würfel **75** und rote Rhenium-freie Nadeln **76**, die sich nur von Hand unter dem Mikroskop trennen lassen. Von beiden Verbindungen wurde mit einem Kristall ein FT-IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 4).

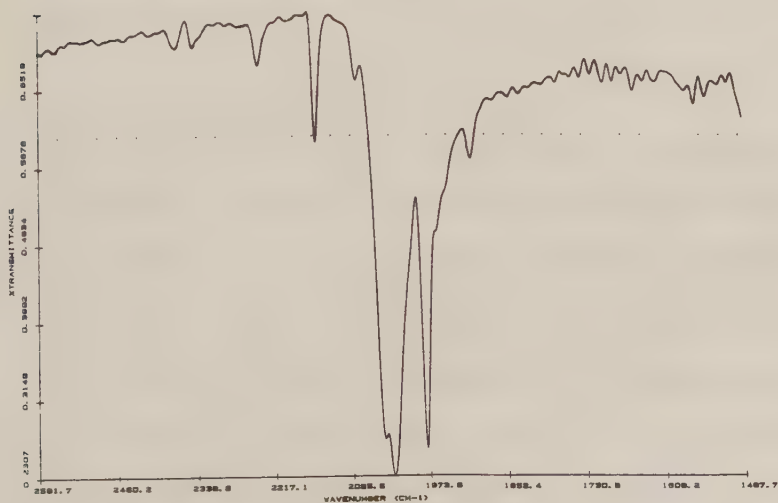
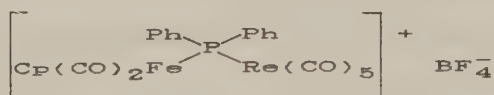
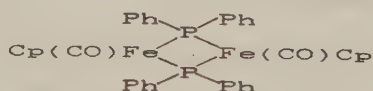


Abb. 4 FT-IR-Spektrum von **75** in Nujol (40 scans, 1mm² Blende); Kristallgröße (mm): 0.6*0.6*0.1; $\nu(CO)cm^{-1}$: 2152w, 2043s, 2039s, 2029vs, 1977s, 1908w.

Die Bande bei 2152cm^{-1} ist charakteristisch für die A-Bande eines Pentacarbonylrheniumfragmentes, die übrigen Absorptionen zeigen ein ähnliches Muster wie die Verbindungen 36-38, daher ist 75 als Phosphido-verbrückter Fe-Re Komplex aufzufassen:



76 zeigt nur eine CO-Bande bei 1975cm^{-1} . NMR-spektroskopisch läßt sich keine Strukturaussage machen, da ein Gemisch von zwei Verbindungen vorliegt und durch Auslesen von Hand nicht genügend Substanz für eine Einzeluntersuchung isoliert werden konnte. Nach dem IR-Spektrum könnte 76 folgende Struktur besitzen:



Über die Bildung von 76 kann nur spekuliert werden, da bereits das Edukt Fp-PPh_2 nicht als einheitliche Verbindung darstellbar ist (115).

Um die Struktur von 75 zu belegen, wurde eine Einkristallroentgenstrukturanalyse angefertigt, die die Titelverbindung als einen μ -Phosphido Komplex ausweist.

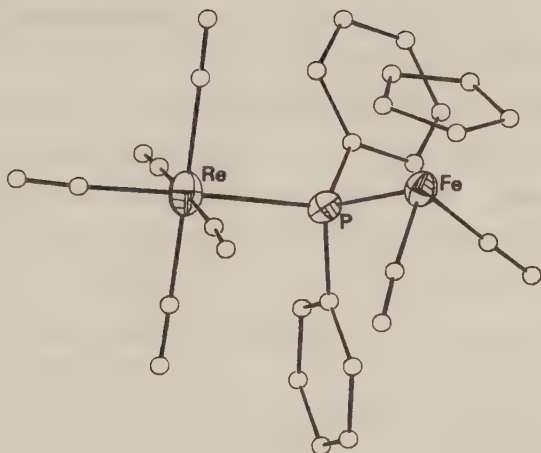


Abb. 5. Molekülstruktur von 75 im Kristall (Schwingungsellipsoide 50%, C- und O-Atome mit willkürlichen Radien).

13.1. Beschreibung der Struktur von 75

Verbindung 75 läßt sich als Dimetallaphosphoniumsalz beschreiben. Wichtige Bindungsparameter siehe Tab.22. Die Rhenium- und Eisenfragmente spannen mit den Phenylgruppen ein verzerrtes Tetraeder um das zentrale Phosphoratom auf.

Die beiden Metalle bewirken die größte Aufweitung des Tetraederwinkels; der Winkel Fe-P-C ist um etwa 10° kleiner als der entsprechende Winkel Re-P-C. Der Winkel C-P-C ist mit 102° der kleinste.

Die unterschiedliche Aufweitung, bzw. Stauchung ist durch den Raumbedarf der Substituenten am P-Atom bedingt; die Rheniumpentacarbonylgruppe hat den größten Raumbedarf, die Phenylringe haben den kleinsten. Der Re-P-Abstand liegt im gleichen Bereich wie bei anderen Re-PR₃-Verbindungen (116). Auch der Fe-P Abstand entspricht einer Einfachbindung. Der Fe-Re Abstand liegt weit außerhalb einer bindenden Wechselwirkung.

Tab.22 wichtige Bindungsparameter von 75 (Längen in pm, Winkel in °) :

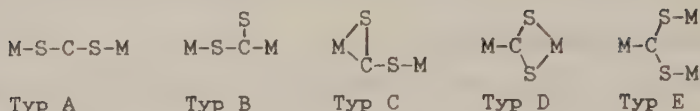
Strukturelement	
Re-P	253.7(3)
Fe-P	231.8(4)
Re...Fe	ca. 420
P-C _{gemittelt}	184
trans Re-CO	194.3(17)
cis Re-CO _{gemittelt}	202
trans ReC-O	115.0(23)
cis ReC-O _{gemittelt}	110
Fe-CO _{gemittelt}	179
FeC-O _{gemittelt}	113
B-F _{gemittelt}	136
Fe-P-Re	119.0(1)
Re-P-C _{gemittelt}	113
Fe-P-C _{gemittelt}	104
C-P-C	102.1(3)

14. Synthese und Struktur CS₂-verbrückter Komplexe

14.1. Vorbemerkungen

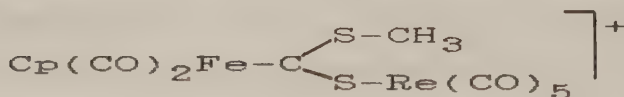
Im Jahre 1931 wurde erstmals von Duncan und Mitarbeiter (117) über die Reaktion eines Metallkomplexes mit CS₂ berichtet: ausgehend von Kupfermercaptiden erhielten sie Kupfertrithiocarbonate. Nach der Synthese der ersten Thiocarbonylkomplexes durch Wilkinson (118) im Jahre 1966 begann eine intensive Forschung auf dem Gebiet der Thiocarbonyl- und CS₂-Koordinationsverbindungen (119). Letztere sind wegen der vielseitigen Koordinationsmöglichkeiten des Kohlenstoffdisulfids, wie auch als Vorstufen von Thiocarbonylkomplexen und im Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle (C₁-Chemie) von Bedeutung. Schwefelkohlenstoff ist Ausgangsmaterial für Tetrathiafulvalene (120), die für die Erforschung organischer Supraleiter zunehmend an Bedeutung gewinnen (121). In der technischen organischen Synthese ist CS₂ ein wichtiges Rohprodukt (122), dessen Folgeprodukte vor allem im Pharmasektor und Pflanzenschutzbereich abgesetzt werden. Kaliumtrithiocarbonat wurde früher zur Bekämpfung der Reblaus eingesetzt (122). Auch Polymere des Schwefelkohlenstoffs und seines Selen-Homologen haben Interesse in der Erforschung neuer elektrischleitender Werkstoffe erlangt (123). CS₂-verbrückte Verbindungen sind selten (CA-Research) und nur in einem Fall roentgenographisch gesichert (124).

Bekannte Strukturvariäteten sind:



Die Struktur mit linearer M-S-C-S-M Kette (Typ A) ist umstritten (125). Die η^2 -verbrückten Strukturen B, C und D sind durch einige Beispiele belegt (119, 126, 127).

Fehlhammer und Stolzenberg gelang erstmals die Synthese η^3 -verbrückter Komplexe (Typ E); $Fp-C(S-Fp)-S-M(CO)_5$ und ein kationisches Addukt von drei Fp-Einheiten an Schwefelkohlenstoff wurden beschrieben (127). Bei der Reaktion von $(CO)_5ReBF_4$ mit $Fp-C(SMe)_3$ erhielten wir den kationischen Dimetalladithiocarboxylat Komplex 78:



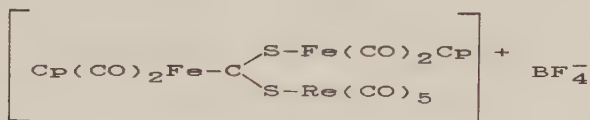
Fehlhammer baute diese Verbindung durch S-Alkylierung des Fe-Re verbrückten (Typ B) Komplexes auf (128).

Uns gelang die Darstellung eines kationischen, stabilen Derivats 79 vom Typ E durch Umsetzung von $(CO)_5ReBF_4$ mit $Fp-C(S)-S-Fp$; analog zur Alkylierung an diesem System (129). Aus den Erfahrungen bei anderen Reaktionen mit $Fp-R$ (R=z.B. Alkynyl, Se-Fp)

und $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ war ein umgelagertes, symmetrisches Addukt mit Re-Kohlenstoff und zwei Fe-S Bindungen denkbar.

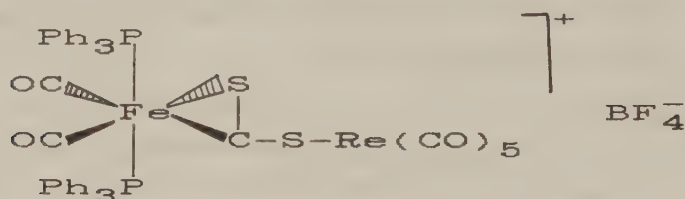
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale gleicher Intensität, was die Bildung des unsymmetrischen Adduktes nahelegt, das IR-Spektrum ist wegen des komplexen $\nu(\text{CO})$ -Musters nicht aussagekräftig.

Bestätigung fand unser Strukturvorschlag durch eine Einkristallroentgenstrukturanalyse. Damit ist **79** der erste auch strukturell gesicherte Metallkomplex mit η^3 -Kohlenstoffdisulfid-Brücke.



Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CS}_2)$ mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ konnte keine einheitliche Verbindung isoliert werden. Dagegen entsteht bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CS}_2)$ ein stabiles 1:1-Addukt **80** (spektroskopische Daten siehe Tab.23). Der Struktur- beweis gelingt hier durch Diskussion aller spektroskopischen Daten, die Roentgenstrukturanalyse von **80** ließ sich nicht lösen. Die starke IR-Absorption des freien BF_4^- -Ions liegt im gleichen Bereich wie die $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Banden. Die geringe Zahl der CO-Banden zeigt, daß die cis-Geometrie der CO-Liganden bzw. die trans-Anordnung der Phosphane (ein Signal im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum) am Fe-Atom erhalten bleibt.

Die Frage nach der Koordination des CS_2 lässt sich durch das ^{13}C -NMR-Spektrum beantworten: die Symmetrie der CS_2 -Gruppe ist nicht signifikant für die Phosphoratome, wohl aber für die Carbonylliganden. Eine Koordination $\text{FeS}_2\text{C-Re}$ (Typ D) sollte nur ein Signal für die CO-Gruppen liefern. Man beobachtet zwei Dupletts für die Carbonyle am Fe; das Signal des CS_2 -Kohlenstoff zeigt ein breites, wenig intensives Signal, d.h. in 80 liegt ein Addukt vom Typ C vor:



Tab.23 Spektroskopische Daten von 78-80

Verbindung	NMR-Daten (ppm)	IR-Daten
78	$^1\text{H-NMR}^a$ 5.5s (5H), 3.5s (3H)	2156s, 2089vs, 2072vs, 2061vs, 2037vs, 2016vs, 1991vs ^b
79	$^1\text{H-NMR}^c$ 5.6s/5.4s (1:1)	2152w, 2143s, 2052vs, 2040vs 2006vs ^d

Tab. 23 Fortsetzung

80	^{31}P -NMR ^D	2151m, 2047vs,
	50.0s	2020s, 1970m ^D
	^1H -NMR ^C	
	7.5m	
	^{13}C -NMR ^C	
	129.3, 129.8,	
	130.3, 132.1,	
	134.2 (Ph_3P)	
	176.8, 179.1 (OC-Re)	
	216.5d ($\text{J}=11.0\text{Hz}$)	
	216.9d ($\text{J}=9.4\text{Hz}$)	
	(OC-Fe)	
	222.8br (CS_2)	

(A) in Aceton- d^6 , (B) in Nujol, (C) in CD_2Cl_2 , (D) in Methylenchlorid

14.2. Beschreibung der Struktur von 79

Die Molekülstruktur von 79 zeigt eine gewinkelte (116°) CS_2 -Einheit, an der die drei Organometallfragmente Windrad-ähnlich angeordnet sind (in Tab.24 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -Winkel zusammengefaßt).

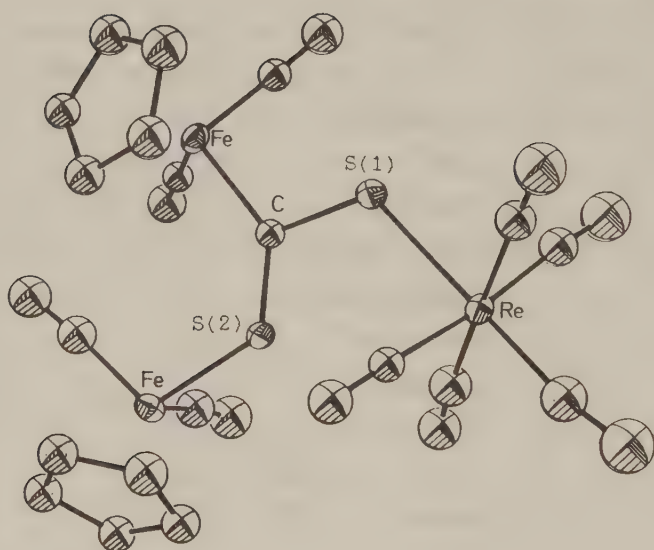


Abbildung 6 Molekülstruktur von 79 im Kristall, die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 24 Wichtige Bindungsparameter von 79 (Längen in pm, Winkel in °)

C(1)-S(1)	173.5(15)	C(1)-S(2)	163.5(15)
C(1)-Fe(2)	197.5(13)	Re-S(1)	252.1(3)
Fe(1)-S(2)	227.8(5)	Re-C _{gemitt.}	194.5
Fe-CO _{gemitt.}	171.8	ReC-O _{gemitt.}	118.9
FeC-O _{gemitt.}	114.9	Fe-Cp _{gemitt.}	210.8
B-F _{gemitt.}	131.6		
S-C-S	115.9(8)	Re-S-C	115.9(5)
Fe-C-S(1)	111.5(8)	Fe-C-S(2)	132.5(9)
Fe-S-C	128.7(5)		

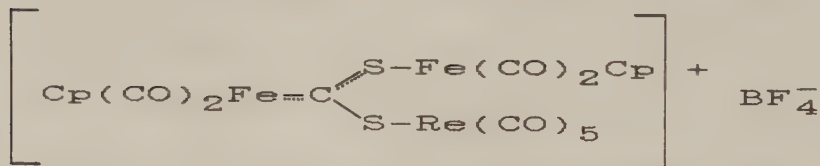
Die drei Metalle sind nahezu koplanar mit der CS₂-Gruppe (maximale Abweichung 5pm).

Die Winkelsumme am zentralen C-Atom beträgt exakt 360°, d.h. das Kohlenstoffatom ist sp² hybridisiert und als Carbenium-Kohlenstoff zu betrachten. Der Fe-C-Abstand (198pm) liegt im Bereich von Fe-Carbenkomplexen, wie z.B. in Fp-C-H₅⁺ (197.9pm) (130), ist aber erheblich länger als im strukturell ähnlichen Derivat Cp(CO)FeSC(Fp)SCS(Fp)⁺ (167 pm) (131).

Beide Metall-S-Abstände (Re-S: 251pm; Fe-S 228pm) liegen im üblichen Bereich von Einfachbindungen (93,94,109). Die Bindung C(1)-S(1) (173.5 pm) ist um 10 pm kürzer als C(1)-S(2) (163.5pm). Beide liegen in der gleichen Größenordnung wie in Cl(PhP₃)₂Pt(CS₂)Pt(PhP₃)₂⁺ (170.9-169.2pm) (124), (CO)₅CrC(SPh)Me (169.0pm) (132) und in Fp-SC(S)Me (225.6pm) (133), sind aber kleiner als der C-S-Abstand in Fp-S(Me)-Re(CO)₅⁺ (182.3pm) (94). Der Unterschied läßt sich durch eine Verringerung des C-S-Doppelbindungscharakters beschreiben. Der C(1)-S(1)-Abstand kommt einer CS-Einfachbindung nahe (Me-SH, 181.9pm) (134). Die zum Eisenatom gerichtete CS-Bindung entspricht eher einer Doppelbindung (161pm im Thioformaldehyd) (135).

Der Abstand zum trans-ständigen CO-Liganden Re-C(6) (193.3pm), der um nur etwa 1pm kürzer ist als der zu den cis-ständigen Carbonylliganden, zeigt, daß der trans-Einfluß vom koordinierten Dimetalladithiocarboxylat von etwa gleicher Größe wie der von Kohlenmonoxid ist. Die Winkel M-S-C sind für M=Fe (128.7°) größer als für M=Re (115.9°).

Verbindung **79** läßt sich anhand der strukturellen Daten am besten als ein kationischer Fe-Carbenkomplex beschreiben.



79

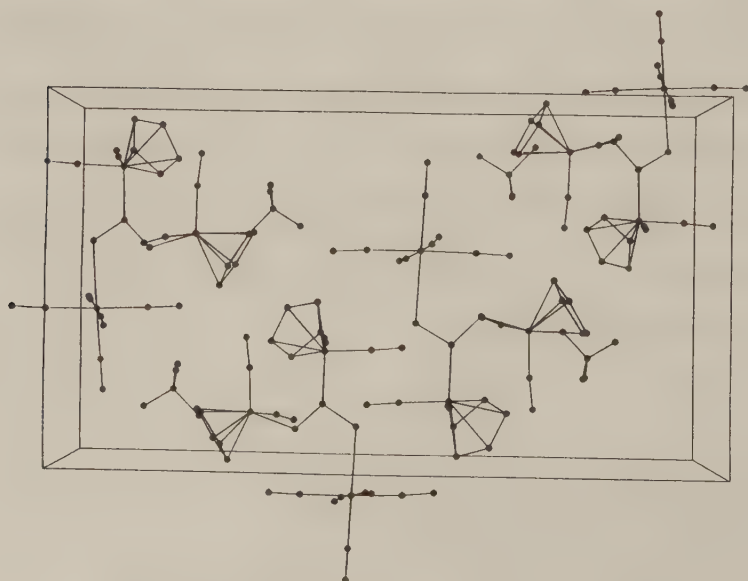


Abb. 7. Kristall von **79**

15. Synthese und Struktur von Rheniooxycarbenen

15.1 Vorbemerkungen

Mit der ersten gezielten Synthese (136) und Strukturaufklärung von Carbenkomplexen im Jahre 1964 eröffneten Fischer und Maasböl ein neues Kapitel der Metallorganischen Chemie.

Im folgenden seien kurz einige Synthesewege skizziert: neben der klassischen Synthese von Fischer durch nucleophile Addition von Organyllithiumverbindungen an Metallcarbonyle und nachfolgender Alkylierung der Acylmetallate (137), lassen sich Carbenkomplexe aus Isonitril- (138), Thiocarbonyl- (139), Acyl- (140), Vinyliden-Verbindungen (141) oder durch Spaltung elektronenreicher Alkene (142) erzeugen. Einen vollständigen Überblick gibt eine jüngst erschienene Monographie (143).

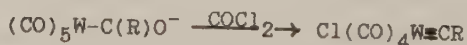
Carbenintermediate spielen eine entscheidende Rolle bei einigen technischen Prozessen. Bei der Fischer-Tropsch Synthese (144), werden mit Alkalimetall dotierten Eisen- oder Cobalt-Katalysatoren aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Alkohole produziert. Man diskutiert die Bildung von Metallcarbenspezies an der Katalysatoroberfläche (145).

Green, Ivin und Rooney (146) schlagen für die Ziegler-Natta-Polymerisation als Alternative zum Cossee-Arlman-Mechanismus Carben-Zwischenstufen vor (147).

Bei der Olefinmetathese sind eindeutig Carbenzwischenstufen beteiligt (148). Eine weitere Anwendung finden Carbenkomplexe in der Cyclopropanierung von Olefinen (149). Auch in der organischen Synthese von z.B. den Vitaminen K₁ und K₂ finden Carbenkomplexe zunehmend Eingang (143,150).

Die bei der Fischerschen Carbensynthese primär entstehenden Lithiumacylcarbonylmetallate lassen sich durch große Gegenionen (z.B. Tetraalkylammoniumionen) in eine stabile Form überführen (137). Interessanterweise beschreibt Fischer deren Isolierung in seinen frühen Publikationen nur an einigen Beispielen. Meist wurden die Metallate in situ erzeugt und weiter umgesetzt (151).

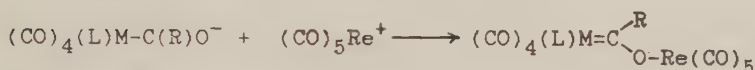
A. Mayr setzte Tetraalkylammonium-Acylmetallate zu Carbinkomplexen um (152) :



15.2 Synthese der Rheniooxycarbene

Dem Isolobal-Konzept folgend setzten wir $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ anstelle organischer Nucleophile mit Acylmetallaten um, mit dem Ziel Carbenkomplexe zu erhalten (153).

Da nur wenige Metallate bekannt sind, bedurfte es zunächst der Synthese der Ausgangsverbindungen. In Analogie zur Synthese nach Fischer (137) wurden die folgenden, z.T. neuen Acylcarbonylmetallate dargestellt und mit $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ zu den tieffarbigen Verbindungen 81-88 umgesetzt:



Als Gegenion erwies sich NMe_4^+ wegen der geringen Löslichkeit von NMe_4BF_4 in Methylenchlorid als vorteilhaft. Mit Lithiumsalzen waren die Ausbeuten nur mäßig, da eine genaue Stöchiometrie nicht eingestellt werden konnte. Die Rhenierung im wässrigen Milieu ergab nur öelige Produkte.

Tab. 24 Spektroskopische Daten der Rheiooxycarbene $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R})-\text{O}-\text{Re}(\text{CO})_5$ 81-89.

		NMR-Daten, ppm	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})-\text{O}-$	81	2.56s ^a	2160m, 2080m 2050s, 1978s 1980s, 1915vs ^b
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})-\text{O}-$	82	7.34-7.51m ^c	2145v, 2050s 2010s, 1990s 1978s, 1955s 1900w, 1865s ^d

Tab.24 Fortsetzung

$(CO)_5W=C(Me)-O-$	83	2.50s ^A	2160w, 2100w 2050s, 1980s 1955m, 1905s 1880s ^D
$(CO)_5W=C(Ph)-O-$	84	7.49-7.41m ^A	2156w, 2091w 2049s, 2019w 1997m, 1976sh 1925s ^B
$(CO)_5W=C(Fc)-O-$	85	4.65t, 4.47t 4.21s ^C	2140w, 2047w 2019s, 1996s 1978s ^B
$Ph_3P(CO)_4Cr=C(Me)-O-$	86	2.34s, 7.35-7.54m ^A 74.9s*	2154w, 2091w 2071, 2063 2046, 2013 1994, 1939 1882 ^D
$Ph_3P(CO)_4W=C(Me)-O-$	87	2.55s ^A 7.44-7.50m 27.7s*	2155m, 2091w 2047s, 1996s 1938s, 1879s ^D
		¹ J(WP) 237Hz	
$Ph_3P(CO)_4W=C(Ph)-O-$	88	6.46-6.62m ^A 7.37-7.45m 27.0s*	2158, 2089 2049, 2035 2003, 1979 1885, 1872 1861, 1852 ^D
$(CO)_5ReC(Me)-O-^+$	89	geringe	2045s, 2017s
BF_4^-		Löslichkeit	1992s ^E

(A) in CD_2Cl_2 , (B) in CH_2Cl_2 , (C) in Aceton- d^6 , (D) in Nujol, (E) in THF. *d-³¹P im gleichen Lösungsmittel.

Die ersten Beispiele von neutralen Metalloxycarbenen wurden von Fischer und Mitarbeitern erhalten (154).

Durch Umsetzung von Hydroxycarbenkomplexen mit Dicyclohexylcarbodiimid entstehen unter Wasserabspaltung zweikernige Carben-Carbin-Komplexe (155) mit einer C(R)O-Brücke.

Bei der Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{MoC(R)O-Li}$ mit dem $16e^-$ -Solvenskomplex Fp-THF^+ entsteht kein Carbenkomplex, sondern ein Cluster mit Carbonylbrücke und semi-verbrückender Acylgruppe (156).

Weitere Komplexe mit dem Strukturelement $\text{M}=\text{C(R)}-\text{O}-\text{M}'$ sind bekannt (157), doch haben diese entweder eine Metall-Metall-Bindung (158), eine zweite Carbenbrücke (158,159) oder einen weiteren verbrückenden Liganden (160,161,162).

Auch kationische Derivate wie $(\text{FpC(R)OMo(CO)}_3\text{Cp})^+$ sind beschrieben (163) und roentgenographisch untersucht.

15.3. Diskussion der spektroskopischen Daten

Die IR-Spektren von **81-89** zeigen im CO-Bereich zahlreiche Banden; durch Vergleich mit den Cr-Ti-Komplexen von Fischer (154), lassen sich die Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen in **81-85** dem Chrom- oder Wolframpentacarbonylfragment zuordnen.

Tab.25 $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen einiger Vergleichsverbindungen, cm^{-1} (137,154)

A	$(\text{CO})_5\text{CrC(Me)OMe}$	2063,1780,1941
B	$(\text{CO})_5\text{CrC(Me)OTiCp}_2\text{Cl}$	2051,1968,1923
C	$(\text{CO})_5\text{CrC(Me)O} \rangle_2\text{TiCp}_2$	2049,1964,1919

Im IR-Spektrum von B finden sich im CO-Bereich die erwarteten 3 Banden (A_1 , E, A_1), die längstwellige Bande erscheint in 81 bei 1915cm^{-1} , in B bei 1919cm^{-1} . Der Unterschied B/C ist minimal, zu A aber signifikant, d.h. die $\text{Cp}_2\text{TiO-}$, oder $(\text{CO})_5\text{ReO-}$ -Gruppen besitzen bessere Donoreigenschaften als die Methoxygruppe in A. Für die Verbindungen 82-88 gelten diese Überlegungen analog, doch fehlen hier geeignete Vergleichsverbindungen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die erwarteten Signale; eine signifikante Substituentenabhängigkeit wird nicht beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 85 zeigt drei Signale, zwei Triplets bei 4.65 und 4.47ppm für das AA'BB'-Spinsystem des am Carbenkohlenstoff gebundenen Cp-Ringes. Das Singulett bei 4.21ppm wird von den 5 äquivalenten Protonen des anderen Cp-Ringes hervorgerufen.

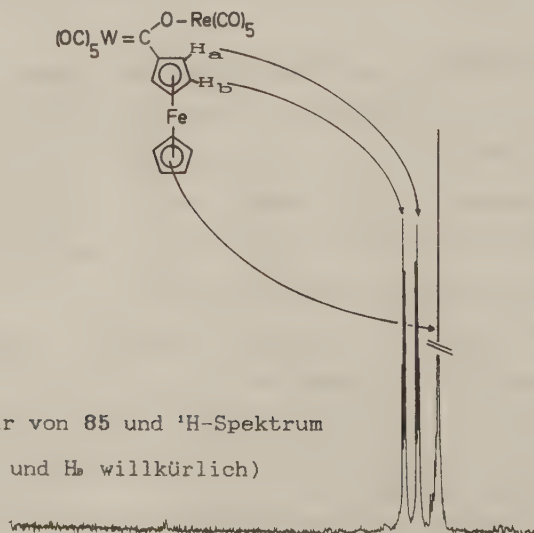


Abb. 8 Struktur von 85 und ^1H -Spektrum

(Zuordnung H_a und H_b willkürlich)

Die CO-Liganden sind in den Verbindungen **86-88** cis angeordnet, wie die IR-Spektren belegen. Die cis-Konfiguration wurde am zu **86** analogen Methoxyderivat durch eine Roentgenstrukturanalyse bestätigt (164). Verbindung **89** wurde wegen der geringen Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln nur IR-spektroskopisch untersucht.

^{13}C -NMR-Spektren waren von keiner Verbindung meßbar, da sich alle Carbene innerhalb der Meßzeit zersetzten.

Dem elektrophilen Charakter des C_{Carben} -Atoms (165) entsprechend lassen sich Fischer-Carbene nucleophil (z.B. mit Phosphanen, Aminen) angreifen (143). Casey beschreibt die Metallierung der Methylgruppe $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-CH}_3$ (166). Die hier vorgestellten Rheniooxycarbene gehen diese Reaktionen nicht ein; unter drastischen Bedingungen war allenfalls Zersetzung der Verbindungen zu beobachten.

Die Verbindungen **81** und **82** zeigen eine interessante optische Eigenschaft, im festen Zustand und in Lösung tritt bei ca. -70°C ein reversibler Farbwechsel von Orange nach Gelb auf. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte im Temperaturbereich von 30° bis -90°C keine Veränderung des Signals der Methylgruppe festgestellt werden.

Um den Carbencharakter zu beweisen, wurde von **81** eine Einkristallroentgenstrukturanalyse durchgeführt.

15.4. Beschreibung der Struktur von 81

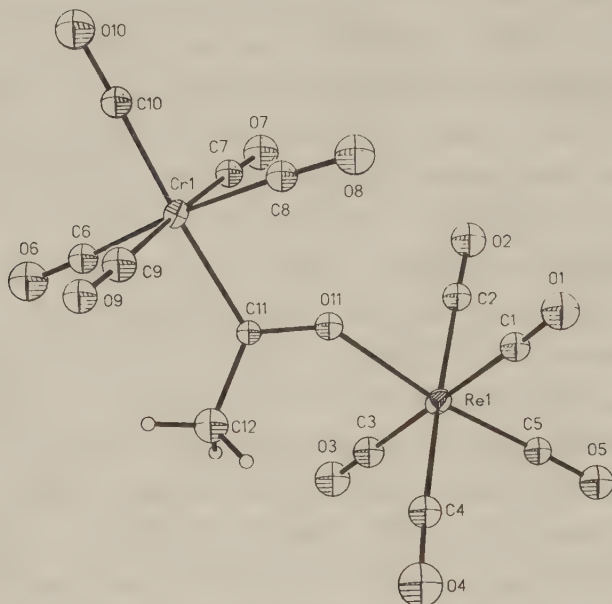


Abb.9 Molekülstruktur von **81** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Tabelle 26 sind ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel aufgeführt. Die Roentgenstrukturanalyse weist **81** als Carben-Komplex aus. Der Abstand Cr-C_{Carben} entspricht dem in typischen Fischer-Carbenpenta-carbonylchrom-Verbindungen (143). Die Winkelsumme am zentralen C_{Carben} beträgt exakt 360°, d.h. das C-Atom ist sp²-hybridisiert, also ein Carben-Kohlenstoffatom.

In $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoC}(\text{Me})\text{OZrCp}_2$ (157), $(\text{CO})_5\text{Re}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OTiCp}_2$ (162) und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{ZrCp}_2$ (161) ist der Abstand $\text{M}=\text{C}$ dem von 81 sehr ähnlich.

Die Re-Sauerstoffbindung ist von vergleichbarer Länge wie in $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{CO}_2\text{H}$ (217pm) (167) und $\langle (\text{CO})_5\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_5 \rangle_2$ (213pm, 216pm) (168).

Die Re-C(O)-Bindung trans zur Acylbrücke ist kürzer als bei den cis-ständigen CO-Liganden. Dies zeigt den im Vergleich zum Carbonylliganden schwächeren trans-Einfluß des Sauerstoffdonors der Carbenbrücke.

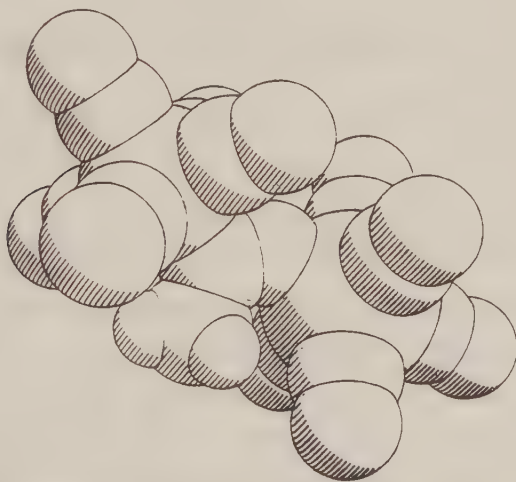


Abb. 10 Kalottenmodell von 81

Das Kalottenmodell von 81 zeigt die ekliptische Anordnung der beiden Metallpentacarbonylfragmente. Die Diederwinkel C1-Re1-Cr1-C8 und C2-Re1-Cr1-C7 betragen 8° bzw. 14° .

Tab. 26 ausgewählte Bindungsparameter von 81 (Längen in pm Winkel in°)

Cr-C _{Carbon}	208(1)	C(11)-O(11)	126(1)
C(11)-C(12)	149(2)	Re-O	214.9(7)
Cr-C(10)	184(1)	C(10)-O(10)	119(2)
Cr-C(6)	187(1)	C(6)-O(6)	113(2)
Re-C(5)	189(1)	C(5)-O(5)	117(1)
Re-C(3)	199(2)	Cr-C(11)-O(11)	118.9(7)
Cr-C(11)-C(12)	124.1(7)	C(12)-C(11)-O(11)	117.0(9)
C(11)-O(11)-Re	142.6(7)		

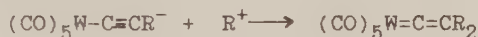
16. Synthese und Struktur von σ - π -Ethinid-verbrückten Komplexen

Getragen von der Idee, daß das Acetylidion $R-C\equiv C^-$ isoelektronisch zum Cyanidion ist, wurden die ersten Alkinidokomplexe dargestellt (169). Inzwischen gibt es eine große Zahl von Koordinationsverbindungen mit dem $M-C\equiv CR$ Strukturelement, die in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefaßt sind (170).

Metallacetylide sind hochreaktive, z.T. explosive Verbindungen, die entsprechend dem Charakter der jeweiligen M-C-Bindung eine Vielzahl von Reaktionen eingehen. Silicium- und Zinnalkine sind wertvolle Bausteine der organischen Synthese (171). Metallalkine sind als eindimensionale Polymere potentielle synthetische Metalle (172).

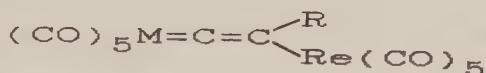
Die Acetylidgruppe vermag als 2- oder 4-Elektronendonator eine Vielzahl von z.T. komplexen Strukturen aufzubauen (170b).

J.K.Ruff beschrieb die Synthese einiger anionischer Acetylidkomplexe der Form $\text{Ph} \cdot \text{As}^+ \langle (\text{CO})_5 \text{M}' - \text{C} \equiv \text{CR} \rangle^-$ (mit $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (173) . 10 Jahre später wurden diese Verbindungen von A.Mayr mit Elektrophilen umgesetzt (174):



Durch erschöpfende Protonierung entstehen aus den Vinylidenkomplexen Carbinkomplexe (174).

Gemäß der Isoreaktivität von $(\text{CO})_5 \text{ReFBF}_3$ und Carbeniumionen sollte aus $(\text{CO})_5 \text{ReFBF}_3$ und $(\text{CO})_5 \text{MC} \equiv \text{CR}^+$ ein bisher noch nicht verifiziertes metallsubstituiertes Vinyliden entstehen:

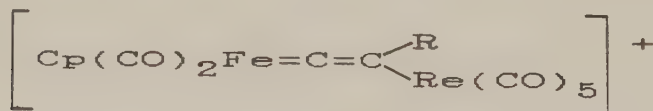


In der Tat beobachtet man bei dieser Umsetzung einen raschen Farbwechsel und die Bildung von $\text{Et} \cdot \text{NBF}_4$ sowie das Verschwinden der Alkinbande des eingesetzten $\text{Et} \cdot \text{N}^+ \langle (\text{CO})_5 \text{Cr/W} - \text{C} \equiv \text{CPh} \rangle^-$. Die Produkte sind jedoch sehr instabil, sodaß es nicht gelang, sie in kristallisierter Form zu isolieren. Auch Abfangreaktionen mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ oder $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{Solvens})$ hatten keinen Erfolg.

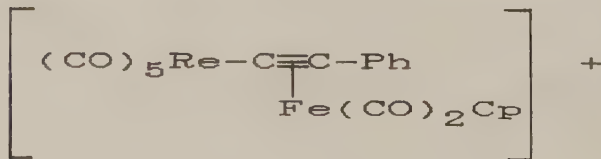
Die Entstehung von $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ im Sinne einer Transmetallierung war nicht nachzuweisen. Abu-Salah konnte bei einer ähnlichen Reaktion von $(\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{M}-\text{C}\equiv\text{CPh})$ der Münzmetalle mit cis-Dichlorotriphenylphosphanplatin(II) oder $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Au}-\text{Cl}$ ebenfalls keine Bildung von Vinylidenen feststellen (175).

Die Reaktion von neutralen Acetyliden mit Alkylierungsmitteln führt unter β -Addition zu kationischen Vinylidenkomplexen (176,177), welche ihrerseits wieder nucleophil angreifbar sind (178).

Bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ mit $\text{Fp}-\text{C}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{Me}$; $\text{R}=\text{Ph}$) entstehen die stabilen 1:1 Addukte 90 ($\text{R}=\text{Ph}$) und 91 ($\text{R}=\text{Me}$), für die wir zunächst die gesuchte Vinylidenstruktur A annehmen:



Von 90 wurde eine Einkristallroentgenstrukturanalyse angefertigt, die ein Überraschendes Ergebnis brachte. Tatsächlich entsteht der zu A isomere Komplex, der sich wie folgt formulieren läßt:



Durch Messung von FT-IR-Spektren an mehreren Einkristallen wurde sichergestellt, daß 90 kein zufällig vermessener Kristall eines gut kristallisierten Nebenproduktes ist.

Die Bildung der σ, π -verbrückten Acetylide läßt sich durch eine elektrophile Substitution von Fp^* durch $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ ähnlich der Reaktion mit Fp-Se-Fp erklären. Das koordinativ ungesättigte Eisenfragment lagert sich dann an die Dreifachbindung des Phenylacetylids an.

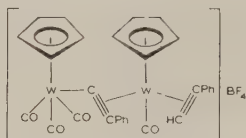
Die ausschließliche Bildung von 90 und 91 legt einen intramolekularen Reaktionsverlauf nahe. Bei intermolekularer Reaktion sollte kein einheitliches Produkt entstehen.

Der Reaktionsverlauf erinnert an die Organoborierung von Metallalkinen (179); hier wird über eine Borata-Zwischenstufe die M-C-Bindung durch Alkylborane gespalten und das Metall wandert von C_α nach C_β (58b, 179).

Ein ähnlicher zwei $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Fragmente enthaltender Komplex wurde in unserem Arbeitskreis synthetisiert (180).

Bei der Reaktion von Kupferacetyliden mit $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}$ (181) oder FpCl (182) entstehen die analogen, neutralen σ, π -Acetylid-verbrückten Komplexe. Unter Transmetallierung wird die Phenylacetylidgruppe auf Fe/Ru (Fe-Cu bzw. Ru-Cu) übertragen und das Kupfer π -gebunden. In mehrkernigen Clusterverbindungen findet man eine Ethinidbrücke öfter (183).

Bei der Protonierung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ entsteht (W-W) (184):



Die IR-Spektren von **90** und **91** (Tab.2) sind im CO-Bereich relativ bandenarm. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen beide die erwarteten Signale, im ^{13}C -NMR-Spektrum von **90** waren die acetylidischen Kohlenstoffatome nicht detektierbar.

Tab.27 spektroskopische Daten von **90** und **91**:

	^1H -NMR ppm	IR $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
90	5.5s (5H, Cp)	2155s, 2080sh, 2030sbr
	7.52-7.55m (5H, Ph)	1975ssh, 1955m, 1940msh.
91	2.44s (3H, Me)	2153w, 2061s, 2042vs,
	5.45s (5H, Cp)	2025sh, 1984m, 1960m

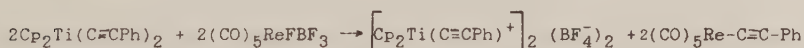
Alle Spektren in CD_2Cl_2 bzw. CH_2Cl_2 aufgenommen.

Unter gleichen Bedingungen wurden $\text{Fp}-\text{C}\equiv\text{C}-n\text{Bu}$ und $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ eingesetzt, wobei in keinem Fall ein kristallines Produkt isoliert werden konnte.

Bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ mit $\text{Fp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ **92** sind zwei Reaktionswege

denkbar: die Bildung einer Acetylidbrücke wie in **90** und **91**, oder wie bei der Reaktion mit $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ (180), Abspaltung von Me_3SiBF_4 und Bildung des Ethindiid-verbrückten Neutralkomplexes, doch entstand auch hier kein einheitliches Produkt. Aus $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ und $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ wurden als Produkte $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{CHPh}^+$ (177), $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ sowie weitere nicht identifizierbare Substanzen isoliert, die sich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 bilden.

Bei der Umsetzung mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (185) entsteht $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ und eine gelbe CO-freie Substanz, bei der es sich nach der Bruttoformel vermutlich um ein zweikerniges, Phenylacetylen-verbrückte Dikation **93** handelt.



16.1 Beschreibung der Struktur von **90**

90 (Abb.1) besteht aus einem gewinkeltem Rheniumphenylacetylid mit unsymmetrisch, π -gebundener Fp-Gruppe. Tab.28 zeigt einige wichtige Bindungsparameter von **90** und einiger Vergleichsverbindungen.

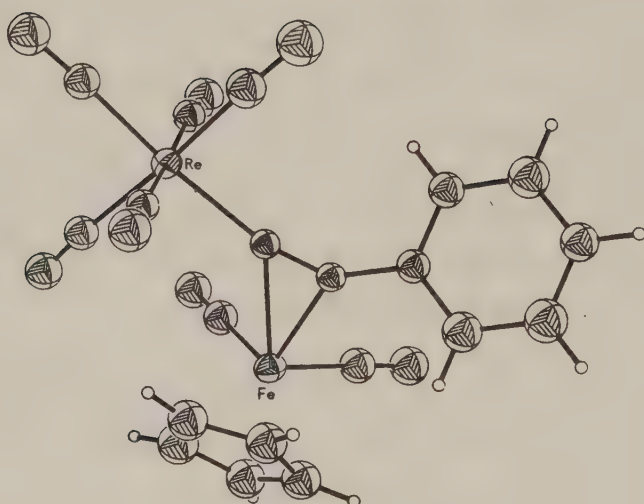


Abb.11 Molekülstruktur von 90 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab.28

Bindungslängen (pm)

Verbindung	M-C _a	C-C	C _b -Ph	C _{a/b} -M'
90*	215	121	144	231/215
Fe-Cu	189	127	139	199
Ru-Cu	201.6	125	146	201/204
W-W	219	130	144	221/210
Fp-C-C-Ph	192.0	120.1	144.4	-

Bindungswinkel (°)

	M-C-C	C-C-Ph	C-C-M'	C _a -M'-C _b
90*	161	147	67/82	31.3
Fe-Cu	162	162	71.5	37
Ru-Cu	172.6	165.0	70.9	35.9
W-W	146	148	-	-
Fp-C-C-Ph	174.4	176.8	-	-

*Winkel und Abstände gemittelt aus den entsprechenden Werten der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle.

Die Alkin C-C-Bindung ist gleich lang wie im Phenylacetylen (187) oder in $\text{Fp-C}\equiv\text{CPh}$ (186). Der entsprechende Abstand liegt in Vinylidenkomplexen bei 133pm (188). Der Re-C_a-Abstand ist länger als in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CR}_2$ (190pm) (189), aber von gleicher Größe wie in Carbenkomplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{Re}_2=\text{C}(\text{OR})\text{R}'$ (209pm) (190). Re-C-Einfachbindungen sind typischerweise 230pm lang (65,191), d.h. in 90 besitzt die Re-C_a-Bindung einen signifikanten Doppelbindungscharakter.

Die beiden Metallatome liegen nahezu koplanar mit den C-C-Ph-Atomen. Durch die Konjugation der p_y-Orbitale der Acetylideinheit mit dem aromatischen Ring bleiben für die Komplexierung des Eisen nur die beiden orthogonalen p_x-Orbitale übrig. Die Bindung Fe-C_a ist um rund 20pm kürzer als die zum C₂: demnach kommt 90 der Struktur A nahe.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt, der zur Trocknung durch je eine Säule mit Blaugel und eine mit Molekularsieb geleitet wurde. Die Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet und Stickstoff gesättigt (192). Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre, zur Trennung von fest-flüssigen Substanzgemischen unter Schutzgas wurde eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ) verwendet. Geringe oder feinverteilte Niederschläge wurden mit einer kurzen Umkehrfritte entfernt. Die Substanzen wurden, wenn nicht anders vermerkt, über Nacht an der Ölpumpe getrocknet. Die Ausbeuten sind i.a. die im molaren Unterschub eingesetzte Komponente bezogen.

Physikalische Messungen und Analytik

Die Physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer Modell 325, Nicolet 5 ZDX.

NMR-Spektroskopie: Varian FT 80A, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200.

Roentgenstrukturanalyse: Syntex R3, Crystallographic System; Enraf Nonius CAD.

Molmasse: Mechrolab Dampfdruck-Osmometer 301 A.

Elementaranalysen im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München.

Ausgangsverbindungen

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wurde von der Firma Ventron, Tetrafluoroborsäureetherat von Firma Merck bezogen. Pentacarbonylmethylrhenium wurde nach einer Arbeitskreisvorschrift dargestellt (65). $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ (65,77) wurde in situ eingesetzt und vor jedem Ansatz auf Wasserfreiheit geprüft. Die Literaturpräparate werden im Rahmen der Arbeitsvorschrift genannt.

$(\text{CO})_5\text{Re-NH}_2\text{-Ph})^+\text{BF}_4^-$ 1

256mg (0.62mmol) frisch dargestelltes $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ werden in 5ml Methylenchlorid suspendiert. Die Suspension wird mit der äquimolaren Menge Anilin (56.4µl) versetzt und 24h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt und der farblose Rückstand in etwa 10ml THF aufgenommen. Nach Zugabe von 2-3 Tropfen Wasser entsteht eine klare, farblose Lösung. Diese wird bis zur beginnenden Trübung eingeengt. Nach Zugabe von 10ml Pentan fällt der farblose Komplex im Verlaufe von 12h aus. Der Niederschlag wird mit Pentan gewaschen und bei 50°C am HV getrocknet.

Ausbeute 90%

Analyse: $C_{11}H_7BF_4NO_5Re$ (506.2)

	berechnet	gefunden
C	26.10%	26.10%
H	1.39%	1.78%
N	2.77%	2.78%

$(CO)_5Re-NH(CH_3)Ph \cdot BF_4 \cdot 2$

149mg (0.36mMol) $(CO)_5ReFBBF_3$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert. Die Suspension wird mit 45ul (0.42mMol) N-Methylanilin versetzt. Zunächst entsteht eine klare Lösung, aus der nach etwa 5 Minuten ein farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man noch 2h Rühren. Das Produkt wird abgetrennt und zweimal mit je 5ml Methylenchlorid gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Analyse: $C_{12}H_7BF_4NO_5Re$ (506.2)

	berechnet	gefunden
C	27.71%	27.90%
H	1.74%	2.18%
N	2.69%	2.66%

$(CO)_5Re-NH_2-(para\ Ph-OCH_3) \cdot BF_4 \cdot 3$

Zu einer Suspension von 219mg (0.53mMol) $(CO)_5ReFBBF_3$ in 5ml Methylenchlorid gibt man 82mg (0.66mMol) p-Methoxyanilin. Für 2-3 Sekunden wird eine klare Lösung beobachtet, aus der sich mit der Zeit ein farbloser, käsiger Niederschlag abscheidet. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man über Nacht rühren.

Das Produkt wird isoliert, zweimal mit je 3ml Methylenchlorid gewaschen und anschließend am HV getrocknet.

Ausbeute: nahezu quantitativ.

Analyse: $C_{12}H_8BF_4NO_2Re$ (536.2)

	berechnet	gefunden
C	26.88%	26.58%
H	1.69%	1.91%
N	2.61%	2.60%

$(CO)_5Re-NH_2-(para\ Ph-CH_3) \cdot BF_4$ 4

202mg (0.49mMol) $(CO)_5ReF_5BF_3$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert. 60mg (0.56mMol) p-Toluidin, in 2ml Methylenchlorid gelöst, werden zu der Suspension gegeben. Die Reaktionslösung wird 12h gerührt und mit 10ml Ether versetzt. Nach weiteren 30 Minuten wird das farblose Produkt abzentrifugiert, dreimal mit Ether gewaschen und am HV getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $C_{12}H_8BF_4NO_2Re$ (520.2)

	berechnet	gefunden
C	27.71%	27.47%
H	1.74%	1.76%
N	2.69%	2.64%

$(CO)_5Re-NH_2-(orto\ Ph-CH_3) \cdot BF_4$ 5

97mg (0.23mMol) $(CO)_5ReF_5BF_3$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert und 30ul (0.28mMol) o-Toluidin zupipettiert. Nach 12-stündigem Rühren werden 5ml Ether zugesetzt und nochmals 30 Minuten gerührt.

Das farblose Produkt wird abzentrifugiert, dreimal mit Ether gewaschen und 12h bei 50°C am HV getrocknet. Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $C_{12}H_7BF_6NO_2Re$ (520.2)

	berechnet	gefunden
C	27.71%	28.03%
H	1.74%	1.77%
N	2.69%	2.70%

$(CO)_5Re-NH_2-(meta\ Ph-NO_2) \cdot BF_4$ 6

256mg (0.75mMol) $(CO)_5ReF_6$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert. Anschließend gibt man 105mg (0.76mMol) m-Nitroanilin zu. Die anfangs tiefgelbe Farbe des Nitroanilins verschwindet rasch. Es wird 12h weitergerührt; dabei bleibt nur eine schwache Färbung durch überschüssiges Nitroanilin. Nach Zugabe von 5ml Ether wird noch 30 Minuten gerührt und der farblose Komplex zweimal mit Ether gewaschen. Es folgt Trocknung am HV bei 50°C für 12h. Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $C_{11}H_6BF_6NO_2Re$ (551.2)

	berechnet	gefunden
C	23.96	23.53%
H	1.10%	1.33%
N	5.08%	4.77%

$(CO)_5Re-NH_2-(meta\ Ph-OH) \cdot BF_4$ 7

106mg (0.26mMol) $(CO)_5ReF_6$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert und 30mg (0.28mMol) 3-Aminophenol

zugegeben. Es wird 12h gerührt. Die Suspension ist nun leicht grünlich. Sie wird mit dem doppelten Volumen Ether versetzt und nochmals 30 Minuten gerührt. Der farblose Niederschlag wird dreimal mit Ether gewaschen und 2h bei 50°C am HV getrocknet. Ausbeute: 90%.

Analyse: $C_{11}H_7BF_4NO_3Re$ (522.2)

	berechnet	gefunden
C	25.30%	25.69%
H	1.35%	2.02%
N	2.68%	2.72%

$(CO)_3Re-(2,6-Diisopropylanilin)_2 \cdot BF_4 \cdot 8$

106mg (0.26mmol) $(CO)_3ReF_4BF_4$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert und 80ul (0.42mmol) 2,6-Diisopropylanilin zupipettiert. Unter kurzzeitiger Gelbfärbung klärt sich die Suspension zu einer farblosen Lösung auf. Nach 12-stündigem Rühren wird der Komplex mit 5ml Ether ausgefällt. Das farblose Produkt wird abzentrifugiert, dreimal mit Ether gewaschen und 12h bei 50°C am HV getrocknet. Durch Lösen in wenig Methylenchlorid bei leichtem Erwärmen und Zugabe von einigen Tropfen Ether kristallisiert das Produkt in feinen Blättchen aus. Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $C_{17}H_{19}BF_4NO_3Re$ (590.3)

	berechnet	gefunden
C	34.59%	34.82%
H	3.24%	3.49%
N	2.37%	2.37%

$(\text{CO})_5\text{Re-NH}_2-(\text{para Ph-NH}_2) \cdot \text{BF}_4$ 9

230mg (0.55mMol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert und mit 63mg (0.58mMol) para-Phenylendiamin versetzt. Die sich sofort bildende gelbe, klare Lösung wird zur Hälfte eingeeengt und mit 10ml Ether versetzt. Der Niederschlag wird isoliert, dreimal mit Ether gewaschen und kurz am HV getrocknet. Dann wird das farblose Pulver in 5ml Aceton aufgenommen, von geringen unlöslichen Nebenprodukten wird filtriert und das Produkt anschließend mit 5ml Ether ausgefällt, mehrmals mit Ether gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute 70%.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (521.2)

	berechnet	gefunden
C	25.35%	24.22%
H	1.55%	1.54%
N	5.37%	4.64%

$(\text{CO})_5\text{Re-NH}_2-(\text{orto Ph-NH}_2) \cdot \text{BF}_4$ 10

247mg (0.59mMol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert, nach Zugabe von 63mg (0.58mMol) orto-Phenylendiamin entsteht eine gelbe Lösung. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel zur Hälfte i.Vak. abgezogen, die Lösung mit 10ml Ether versetzt und einige Zeit gerührt. Der Niederschlag wird isoliert, dreimal mit je 5ml Ether gewaschen und das farblose Produkt anschließend 12h am HV getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

Analyse: $C_{11}H_8BF_4N_2O_5Re$ (521.2)

	berechnet	gefunden
C	25.35%	25.97%
H	1.55%	1.61%
N	5.37%	5.52%

$(CO)_5Re-NH_2C_6H_5 \cdot BF_4^-$ 11

124mg (0.3mmol) $(CO)_5ReF_3BF_3$ werden in 3ml Methylenchlorid suspendiert und mit 36ul (0.35mmol) Cyclopentylamin versetzt. Die Suspension klärt sich sofort zu einer zitronengelben Lösung auf. Nach 12h Rühren werden 5ml Ether zugesetzt und der entstandene Niederschlag isoliert. Das farblose Produkt wird mehrmals mit Ether gewaschen und bei 50°C am HV getrocknet.

Ausbeute 90%.

Analyse: $C_{10}H_{11}BF_4NO_5Re$ (498.2)

	berechnet	gefunden
N	2.81%	2.81%

$(CO)_5Re(H_2NHNPh) \cdot BF_4^-$ 12

Zu einer Suspension von 336mg (0.68mmol) $(CO)_5ReF_3BF_3$ in 3ml CH_2Cl_2 gibt man die gleiche molare Menge Phenylhydrazin (66.7ul). Nach 12h Rühren bei RT wird mit 5ml Ether versetzt, das farblose Produkt isoliert, mehrmals mit Ether gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Analyse: $C_{11}H_8BF_4N_2O_5Re$ (521.2)

	berechnet	gefunden
C	25.35%	25.85%
H	1.55%	1.72%
N	5.40%	5.29%

$(CO)_5Re-NH_2-(ortho-Ph)-H_2N-Re(CO)_5)^{2+}(BF_4^-)_2$ 13

310mg (0.75mMol) $(CO)_5ReF_3$ werden in 5ml Methylenchlorid vorgelegt und 40mg (0.37mMol) ortho-Phenylendiamin zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 12h gerührt. Der dabei entstehende Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit Ether gewaschen und das farblose Produkt anschließend 12h bei 50°C am HV getrocknet.

Ausbeute quantitativ.

Analyse: $C_{11}H_8B_2F_8N_2O_{10}Re_2$ (934.2)

	berechnet	gefunden
C	20.57%	21.06%
H	0.86%	1.04%
N	2.99%	3.16%

$(CO)_5Re-NH_2-(para-Ph)-H_2N-Re(CO)_5)^{2+}(BF_4^-)_2$ 14

Zu einer Suspension von 252mg (0.61mMol) $(CO)_5ReF_3$ gibt man 40mg (0.37mMol) para-Phenylendiamin. Nach zwölfstündigem Rühren wird das Lösungsmittel zur Hälfte abgezogen und das Produkt mit 10ml Ether ausgefällt. Der farblose Niederschlag wird mehrmals mit Ether gewaschen und anschließend am HV getrocknet.

Ausbeute 80%.

Analyse: $C_{14}H_8B_2F_6N_2O_3Re_2$ (934.2)

	berechnet	gefunden
C	20.57%	19.96%
H	0.86%	0.87%
N	2.99%	2.61%

Reaktion von 1 und 2 mit Basen

In einer typischen Reaktion werden 0.11mmol Aniliniumsalz in 2ml THF suspendiert und auf $-78^{\circ}C$ gekühlt. Zu dieser Suspension gibt man die gleiche molare Menge einer auf $-78^{\circ}C$ gekühlten Lösung von Li-TMP in THF. Augenblicklich tritt Gelbfärbung ein. Das IR-Spektrum zeigt deutlich die Banden eines neutralen Penta-carbonyls. Beim Aufarbeiten zersetzen sich die Produkte.

$(CO)_5Re(DMAP)_2 \cdot BF_4^-$ 17

149mg (0.35mmol) $(CO)_5ReFBBF_4$ werden in 10ml Methylenchlorid suspendiert und auf Trockeneisttemperatur gebracht. Unter Rühren werden 122mg (0.99mmol) p-Dimethylaminopyridin (DMAP) zugegeben. Die Kühlung wird entfernt, schnell entsteht eine klare, farblose Lösung. Nach 30min wird mit 10ml Petrolether ausgefällt und der Rückstand nach kurzer Trocknung in wenig Methylenchlorid aufgelöst. Mit THF wird das Produkt ausgefällt (!) und überschüssiges DMAP herausgewaschen. Nach Trocknung am HV erhält man ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 80%.

Analyse: $C_{12}H_{10}BF_4N_2O_6Re$ (535.2)

	berechnet	gefunden
C	26.92%	27.62%
H	1.88%	1.79%

$(CO)_5Re(NSA)_2 \cdot BF_4 \cdot 18$

Eine Suspension von 178mg (0.42mmol) $(CO)_5ReFBBF_3$ in 3ml Methylenchlorid wird mit 52.5mg (0.43mmol) staubfein verriebenem Nicotinsäureamid (NSA) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird der farblose Niederschlag isoliert und mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen, anschließend am HV getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Analyse: $C_{11}H_8BF_4N_2O_6Re$ (535.2)

	berechnet	gefunden
C	24.69%	26.14%
H	1.13%	1.81%
N	5.24%	6.53%

$(CO)_5Re(CH_3N_3)_2 \cdot BF_4 \cdot 19$

233mg (0.56mmol) $(CO)_5ReFBBF_3$ werden in 5ml Methylenchlorid mit 52mg (0.74mmol) Tetrazol versetzt. Nach 2h Rühren wird der Niederschlag isoliert, zuerst mit Methylenchlorid dann mit Ether gewaschen und das farblose Produkt am HV getrocknet.

Ausbeute: 70%.

Analyse: $C_6H_2BF_4N_4O_5Re$ (482.6)

	berechnet	gefunden
C	14.90%	15.00%
H	0.41%	0.62%
N	11.62%	11.00%

$(CO)_5Re(C_2H_4N_4) \cdot BF_4^-$ 20

Eine Suspension von 384mg (0.94mmol) $(CO)_5ReFBBF_3$ in 5ml Methylenchlorid wird mit der gleichen molaren Menge (79mg) Methyltetrazol versetzt. Nach 24h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der farblose Rückstand kurz getrocknet. Durch Auflösen in 10ml Aceton und vorsichtigem Überschichten mit Pentan erhält man das Produkt in Form feiner, farbloser Nadeln. Die mit Ether gewaschen und am HV getrocknet werden.

Ausbeute: 60%.

Analyse: $C_7H_4BF_4N_4O_5Re$ (497.1)

	berechnet	gefunden
C	16.91%	17.45%
H	0.81%	1.10%
N	11.27%	11.26%

$(CO)_5ReNCC(CN)(Pyr) \cdot BF_4^-$ 21

187mg (0.46mmol) $(CO)_5ReFBBF_3$ werden in 5ml Methylenchlorid mit 66mg (0.46mmol) Pyridiniumdicyanmethyld (23) versetzt und 12h gerührt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das Rohprodukt mit Methylenchlorid gewaschen. Aus Aceton/Ether kristallisiert das Produkt

in feinen, gelben Nadelbüscheln aus. Nach Waschen mit Ether wird am HV getrocknet.

Ausbeute: 50%.

Analyse: $C_{13}H_5BF_4N_3O_5Re$ (556.0)

	berechnet	gefunden
C	28.05%	24.31%
H	0.89%	1.00%
N	7.55%	7.39%

$(CO)_5ReNCC(CN)(Methyl-Pyr) \cdot BF_4^-$ 22

200mg (0.48mmol) $(CO)_5ReFBB_3$ werden in 5ml Methylenchlorid suspendiert und mit einem 1.5fachen molaren Überschuß (115.2mg) 4-Methylpyridiniumdicyanmethyld (23) versetzt. Nach 1h Rühren wird mit 10ml Ether ausgefällt und der Niederschlag nach Isolierung gründlich mit Methylenchlorid gewaschen. Das gelbe Produkt wird dann am HV getrocknet.

Analyse: $C_{14}H_7BF_4N_3O_5Re$ (569.6)

	berechnet	gefunden
C	29.85%	29.85%
H	1.22%	2.30%
N	7.37%	7.27%

In gleicher Weise bildet sich 23.

Umsetzung von $(CO)_5ReFBB_3$ mit Phosphoryliden 24-27

Man löst zwei Äquivalente des jeweiligen Phosphoniumsalzes in 5ml THF und kühlt auf Trockeneisttemperatur.

Die Phosponiumhalogenid-Lösung versetzt man mit der entsprechenden Menge n-Butyllithium (1.6m in Hexan) und entfernt die Kühlung. Es entstehen tieffarbige Lösungen, nach 30min Rühren bei RT wird vom Niederschlag abgetrennt. Die Ylid-Lösung wird über einen Tropftrichter zu einer Suspension von einem Äquivalent $(\text{CO})_2\text{ReFBF}_3$ in 3ml THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 30min Rühren und trennt dann die gelblichen Lösungen vom ausgefallenen Phosponiumtetrafluoroborat ab. Aus den THF-Lösungen wurden die Produkte IR-spektroskopisch nachgewiesen.

$(\text{CO})_2\text{ReN}(\text{Tol})(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{BF}_4^-$ 28

206mg (0.42mmol) $(\text{CO})_2\text{ReFBF}_3$ werden in 3ml Methylenchlorid vorgelegt und mit 153mg (0.42mmol) 4-Methylphenyliminotriphenylphosphoran (29) versetzt. Sobald eine klare Lösung vorliegt (5min), wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das resultierende Harz wird mehrmals mit Ether gewaschen und kurz getrocknet. Durch Umfällen aus Methylenchlorid/Ether wird das farblose Produkt kristallin. Anschließend wird am HV getrocknet. Ausbeute: 80%.

Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{PRe}$ (780.5)

	berechnet	gefunden
C	46.17%	45.93%
H	2.84%	3.19%
N	1.79%	1.79%

$(\text{CO})_5\text{ReN}(\text{Pyr})(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{BF}_4^-$ 29

Zu einer Suspension von 223mg (0.45mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBB}_3$ in 5ml Methylenchlorid gibt man 160mg (0.45mmol) 2-Pyridyl-iminotriphenylphosphoran (29). Nach 5min wird die nun klare Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wird dreimal mit Ether gewaschen und danach in wenig Methylenchlorid aufgelöst. Nach Zugabe von Ether fällt 29 als farbloses Pulver aus, das zweimal mit Ether gewaschen und anschließend am HV getrocknet wird.

Ausbeute: 80%.

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{PRe}$ (739.4)

	berechnet	gefunden
C	45.48%	43.40%
H	2.59%	3.09%
N	3.79%	3.63%

$(\text{CO})_5\text{ReNC-C}_6\text{H}_4\text{-N=PPh}_3 \cdot \text{BF}_4^-$ 30

Eine Suspension von 0.5mmol $(\text{CO})_5\text{ReFBB}_3$ in 5ml Methylenchlorid wird mit einer äquimolaren Menge 4-Cyanphenyl-iminotriphenylphosphan (29) versetzt. Es entsteht sofort eine klare, gelbliche Lösung. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das zurückbleibende braune Harz mit Ether gewaschen. Man löst in 2ml Methylenchlorid auf und versetzt bis zur leichten Trübung mit Ether. Unter Kühlung auf -20°C kristallisiert das Produkt in farblosen Würfeln aus, die nach Waschen mit Ether am HV getrocknet werden.

Ausbeute: 50%.

Analyse: $C_{30}H_8BF_4N_2O_3Pre$ (791.5)

	berechnet	gefunden
C	45.53%	45.64%
H	2.42%	2.73%
N	3.54%	3.67%

$(CO)_5Re-O-PPh_3 \cdot BF_4^-$ 31

Eine Suspension von 343mg (0.83mmol) $(CO)_5ReFBBF_3$ in 5ml Methylenchlorid wird mit 130mg (0.57mmol) Triphenylphosphinoxid versetzt. Nach 10min wird vom nicht umgesetzten $(CO)_5ReFBBF_3$ abgetrennt und die farblose Lösung mit 20ml Ether versetzt. Das ausgefallene Öl wird mit Ether gewaschen und mit Ether bei $-78^\circ C$ ausgerührt. Das Rohprodukt wird mit Ether gewaschen, kurz getrocknet und in wenig Methylenchlorid aufgelöst. Durch vorsichtiges Überschichten mit Ether kristallisiert das Produkt in großen farblosen Quadern aus, anschließend wird mit Ether gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: 50%.

Analyse: $C_{23}H_8BF_4O_3Pre$ (690.0)

	berechnet	gefunden
C	39.94%	40.65%
H	2.17%	2.34%

$(CO)_5Re(O_2C_4Pyr) \cdot BF_4^-$ 32

124mg (0.3mmol) $(CO)_5ReFBBF_3$ werden in 5ml Methylenchlorid vorgelegt. 53.4mg (0.3mmol) staubfein verriebenes Pyridinium-Quadrain (33) wird unter Rühren

zugegeben. Man rührt 30min bei RT und trennt dann den Niederschlag von der orangefarbenen Lösung ab. Das Produkt wird so oft mit Methylenchlorid gewaschen, bis keine Färbung des CH_2Cl_2 zu beobachten ist. Nach Trocknung am HV erhält man ein hellgelbes Pulver.

Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{BF}_4\text{NO}_6\text{Re}$ (588.2)

	berechnet	gefunden
C	28.59%	28.10%
H	0.86%	1.17%
N	2.38%	2.41%

$(\text{CO})_5\text{Re}(\text{O}_2\text{C}_6\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{BF}_4^-$ 33

Zu einer Suspension von 166mg (0.33mmol) $(\text{CO})_5\text{ReF}_6$ in 5ml Methylenchlorid gibt man die äquimolare Menge (118.3mg) Triphenylphosphonium-Quadrain (33), staubfein vermahlen zu. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet; es ist eine gelbfarbene Lösung und ein gelblicher Niederschlag entstanden. Nach Zugabe von 5ml Pentan wird der Niederschlag isoliert und mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Trocknung am HV erhält man ein ockerfarbendes Pulver.

Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_6\text{PRe}$ (771.4)

	berechnet	gefunden
C	42.04%	41.01%
H	1.96%	2.12%

$(\text{CO})_5\text{RePH}_3 \cdot \text{BF}_4^-$ 34

PH_3 wird aus Phosphoniumiodid durch Basenbehandlung freigesetzt und über KOH getrocknet (193). In eine Suspension von 190mg (0.46mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ in 15ml Methylenchlorid leitet man 1h lang gasförmiges PH_3 . Überschüssiges Phosphan wird durch Verbrennen vernichtet. In dieser Zeit treten keine sichtbaren Veränderungen auf. Der farblose Niederschlag wird isoliert, mit Methylenchlorid gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_3\text{BF}_4\text{O}_5\text{PRe}$ (481.1)

	berechnet	gefunden
C	12.48%	13.82%
H	1.05%	0.64%

Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit 9-Fluorenyliden-2'.

2',6',6'-tetramethylpiperidinoboran ($\text{B}=\text{C}$) 35

350mg (0.86mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ werden in 5ml Methylenchlorid suspendiert und mit einer Lösung von 0.86mmol $\text{B}=\text{C}$ (43b) im gleichen Solvens versetzt. Nach 12h ist eine klare, orangefarbene Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das resultierende braune Harz in 10ml Ether aufgelöst. Beim Abziehen des Ether fällt das Produkt als hellgelbes Pulver aus. Der Überstand wird abdekantiert und das Produkt am HV getrocknet.

Durch langsames Eindiffundieren von Petrolether in eine gesättigte Methylenchlorid-Lösung erhält man gelbe Kristalle.

Analyse: $C_{24}H_{24}B_2F_4NO_4Re$ (700.3)

	berechnet	gefunden
C	44.59%	43.39%
H	3.74%	4.02%
N	2.00%	1.64%

$(Cp(CO)_2Fe-Cl-Re(CO)_3)_2 \cdot BF_4^-$ 36

382mg (0.93mmol) $(CO)_5ReBF_4$ werden in 10ml Methylenchlorid suspendiert. 200mg (0.94mmol) $Cp(CO)_2Fe-Cl$ (194) wird zugesetzt, worauf sofort eine klare, rote Lösung entsteht. Diese wird nach 30min. mit 30ml Ether versetzt und ein rotbraunes Harz fällt aus. Nach 1h Rühren bei $-78^\circ C$ ist ein kompaktes, dunkelrotes Pulver entstanden, das mehrmals mit Ether gewaschen und anschließend kurz am HV getrocknet wird. Das Rohprodukt wird mit 10ml Methylenchlorid aufgenommen, von einem geringen unlöslichen Anteil abfiltriert und vorsichtig mit 20ml Ether überschichtet. Nach 12h erhält man so ein tiefrotes z.T. kristallines Pulver, die Mutterlauge wird abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen.

Ausbeute 40%.

Analyse: $C_{12}H_5BClF.FeRe$ (625.5)

	berechnet	gefunden
C	23.05%	22.86%
H	0.81%	1.48%

$(Cp(CO)_2Fe-Br-Re(CO)_3) \cdot BF_4^-$ 37

Zu einer Suspension von 330mg (0.8mmol) $(CO)_5ReFBBF_4$ in 10ml Methylenchlorid gibt man 200mg (0.78mmol) $Cp(CO)_2Fe-Br$ (194) zu. Nach 5min. ist die Umsetzung beendet, $(CO)_5ReFBBF_4$ hat sich vollständig aufgelöst und eine tiefrote Lösung ist entstanden. Nach Zugabe von 20ml Ether entsteht zunächst ein dunkles Oel, das durch längeres Rühren und Kühlung auf $-78^\circ C$ zur Kristallisation gebracht wird. Das violette Rohprodukt wird zweimal, bis die Mutterlauge farblos ist, mit je 10ml Ether gewaschen und 12h am HV getrocknet.

Ausbeute 70%.

Analyse: $C_{12}H_5BBRf.FeRe$ (669.9)

	berechnet	gefunden
C	21.51%	22.59%
H	0.75%	1.24%

$(Cp(CO)_2Fe-I-Re(CO)_3) \cdot BF_4^-$ 38

360mg (0.87mmol) $(CO)_5ReFBBF_4$ werden in 5ml Methylenchlorid suspendiert und mit 250mg (0.82mmol) $Cp(CO)_2Fe-I$ (194) versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein und eine tiefrote Lösung entsteht, man läßt noch 1h Rühren, wobei das Produkt teilweise auszufallen beginnt.

Durch Zugabe von 10ml Ether wird die Fällung vervollständigt. Die tiefrote Verbindung ist nach dreimaligem Waschen mit Ether und Trocknung am HV analysenrein.

Ausbeute 90%.

Analyse: $C_2H_2BF_4FeIRe$ (716.9)

	berechnet	gefunden
C	20.10%	20.78%
H	0.70%	1.76%

$(CO)_5Cr-Cl-Re(CO)_5$ 39

335mg (0.8mmol) $(CO)_5ReBF_4$ werden in 15ml THF suspendiert und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Bei dieser Temperatur gibt man dann 263mg (0.73mmol) frisch umkristallisiertes $Et_4N^+[(CO)_5Cr-Cl]^-$ (54) in kleinen Portionen zu. Man rührt noch 10min. im Kältebad und entfernt dann die Kühlung. Schon nach kurzer Zeit tritt schlagartig ein Farbwechsel auf und eine orange, durch $Et_4N^+BF_4^-$ getrübbte Lösung entsteht. Nach weiteren 30min. wird filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, das zurückbleibende gelbe Pulver wird ohne weitere Reinigung nach 12h Trocknung am HV zur Analyse gebracht. Ausbeute 80%.

Analyse: C_6ClCrO_5Re (553.75)

	berechnet	gefunden
C	21.69%	19.56%
H	-	1.07%

(CO)₅Cr-Br-Re(CO)₅, 40

Zu einer Suspension von 344mg (0.84mMol) (CO)₅ReFBF₃ in 10ml THF gibt man unter Rühren 305mg (0,82mMol) Et₄N⁺ ((CO)₅Cr-Br)⁻ (54). Die Reaktion verläuft nicht so rasch wie beim Jod-Derivat, nach 2h wird vom Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, bis das Produkt auszufallen beginnt, danach wird zur weiteren Fällung auf -78°C gekühlt. Das gelb-orange Produkt wird abzentrifugiert und 12h an der HV getrocknet. Das Produkt ist sehr instabil, wie das Ergebnis der Elementaranalyse zeigt, und zersetzt sich selbst unter Schutzgas im festen Zustand innerhalb von wenigen Stunden zu einem braunen Pulver, am HV unter Lichtausschluß ist die Verbindung einige Tage stabil. Ausbeute 50%.

Analyse: C₁₀BrCrO₁₀Re (598.5)

	berechnet	gefunden
C	20.07%	20.42%
H	-	1.34%

(CO)₅Cr-I-Re(CO)₅, 41

366mg (0.88mMol) (CO)₅ReFBF₃ werden in 10ml THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu der Suspension gibt man 380mg (0.85mMol) Et₄N⁺ ((CO)₅Cr-I)⁻ (54) in kleinen Portionen zu. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt, wobei sich die anfänglich gelbe Suspension rasch aufklärt. Man läßt noch 1h bei Raumtemperatur Rühren und zentrifugiert dann vom ausgefallenen Tetraethylammoniumsalz ab.

Der Überstand wird i.Vak. zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene tiefrote Rohprodukt wird in 20ml Ether unter Zusatz einiger Tropfen THF gelöst und über Nacht zur vollständigen Entfernung von $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ auf -20°C gekühlt. Aus der überstehenden, klaren Lösung erhält man das Produkt durch Ausblasen mit Stickstoff kristallin. Vorteilhafter ist jedoch, wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung, mit Hexan auszufällen und unter Lichtausschluß am HV über Nacht zu trocknen.

Ausbeute 60%.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{CrIO}_6\text{Re}$ (645.2)

	berechnet	gefunden
C	18.62%	18.86%
H	-	0.62%

$(\text{CO})_5\text{W-I-Re}(\text{CO})_6$, 43

242mg (0.59mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ werden in 8ml THF suspendiert und mit 345mg (0.59mmol) $\text{Et}_4\text{N}^+[(\text{CO})_5\text{W-I}]^-$ (54) versetzt. Die Reaktion kommt schnell in Gang, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ scheidet sich als käsiger Niederschlag ab. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur wird vom Niederschlag abgefrittet und das Lösungsmittel bis auf etwa 1ml i.Vak. abgezogen. Anschließend wird auf -78°C gekühlt und mit 5ml Ether versetzt, worauf sich das Produkt als hellgelbes, z.T. kristallines Pulver abscheidet. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das Produkt mit Ether nachgewaschen und 12h am HV getrocknet.

Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung kristallisiert die Verbindung nach längerem Kühlen auf -78°C in gelben Würfeln. Ausbeute 40%.

Analyse: $C_{10}IO_{10}ReW$ (777.06)

Molmasse osmometr. in THF: 747

	berechnet	gefunden
C	18.47%	17.40%
H	-	1.04%

Die Verbindungen 42, 44 und 45 wurden analog erzeugt, wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde auf ihre Isolierung verzichtet.

Aus THF-Lösungen von 39-42 bilden sich nach Zugabe von einem Äquivalent Ph_3P innerhalb einer Stunde die ein-kernigen Komplexe $(CO)_5MPPh_3$ und $(CO)_5ReX$.

$(CO)_5Cr-CN-Re(CO)_5$ 46

306mg (0.75mmol) $(CO)_5ReBF_4$ und 229mg (0.65mmol) $Et_4N^+[(CO)_5Cr-CN]^-$ (195) werden in 10ml THF 12h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mutterlauge abdekantiert und der Rückstand mit 10ml THF extrahiert, die vereinigten THF-Lösungen werden i. Vak. zur Trockne gebracht. Durch zweimaliges Umfällen aus THF/Pentan wird das farblose Produkt gereinigt.

Ausbeute 60%.

Analyse: $C_{11}CrNO_{11}Re$ (544.6)

	berechnet	gefunden
C	24.26%	24.46%
H		0.23%
N	2.57%	2.53%

$(\text{CO})_5\text{W}(\text{CN})\text{Re}(\text{CO})_5$, 47

Die filtrierte Lösung von 195mg (0.48mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ in 15ml H_2O wird mit 330mg (0.88mmol) $\text{Na}^+ \langle (\text{CO})_5\text{W}(\text{CN}) \rangle^-$ (195) versetzt. Augenblicklich fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der nach 2h Rühren isoliert und gründlich mit H_2O gewaschen wird. Das Rohprodukt wird getrocknet und in THF aufgelöst, von einer leichten Trübung abfiltriert und mit H_2O wiederum ausgefällt. Das nunmehr farblose Produkt wird 2 Tage am HV getrocknet. Ausbeute 90%.

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{ReW}$ (677.2)

	berechnet	gefunden
C	19.54%	20.06%
H		0.42%
N	2.07%	1.26%

$\text{Cp}(\text{CO})(\text{CN})\text{Fe}(\text{CN})\text{Re}(\text{CO})_5$, 48

Zu einer klaren Lösung von 361mg (0.88mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ in 15ml H_2O gibt man portionsweise 255mg (1.06mmol) $\text{K}^+ \langle \text{Cp}(\text{CO})(\text{CN})_2\text{Fe} \rangle^-$ (196). Es entsteht eine gelbfarbene, leicht trübe Lösung, aus der langsam innerhalb von 12h ein gelber Niederschlag ausfällt. Die nunmehr grüne Mutterlauge wird abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit H_2O gewaschen und 12h am HV getrocknet. Durch Auflösen in 10ml Methylenchlorid und Überschichten mit der doppelten Menge Ether isoliert man das hellgelbe Produkt kristallin. Die Kristalle werden mit Ether gewaschen und am HV getrocknet,

aus der Mutterlauge wird durch Ausfällen mit Ether weiteres Produkt gewonnen. Ausbeute 70%.

Analyse: $C_{13}H_5FeN_2O_6Re$ (527.2)

	berechnet	gefunden
C	29.62%	29.74%
H	0.96%	0.96%
N	5.31%	5.55%

$Cp(CO)_2Fe-(NCO)-Re(CO)_5 \cdot BF_3$ 50

265mg $(CO)_5ReBF_3$ werden in 5ml Methylenchlorid vorgelegt und mit 142mg (0.65mmol) Fp-NCO (194) versetzt. Nach 10min ist eine klare, rotfarbene Lösung entstanden, aus der nach Zugabe von 10ml Ether das Produkt als dunkles Oel ausfällt. Das Rohprodukt wird so oft mit Ether gewaschen bis die Mutterlauge farblos ist. Dann wird das Oel über Nacht mit 10ml Ether bei $-78^\circ C$ ausgerührt, das resultierende hellrote Pulver wird isoliert, mit Ether gewaschen und 12h am HV getrocknet.

Ausbeute: 90%.

Analyse: $C_{13}H_5BF_3FeNO_6Re$ (632.1)

	berechnet	gefunden
C	24.70%	25.62%
H	0.79%	1.45%
N	2.22%	2.45%

$Cp(CO)_2Fe-(N_3)-Re(CO)_5 \cdot BF_3$ 49

274mg (0.67mmol) $(CO)_5ReBF_3$ werden in 5ml Methylenchlorid mit 150mg (0.68mmol) Fp- N_3 (194) umgesetzt.

Bereits nach 5min ist die Umsetzung beendet und eine klare, rote Lösung ist entstanden. Durch Zugabe von 10ml Ether scheidet sich ein dunkles Oel ab, das mehrmals mit Ether gewaschen wird. Auflösen und Kühlen auf -78°C und anschließende Ausfällung mit Ether liefert das hellrote Produkt kristallin, doch beim Auftauen auf Raumtemperatur tritt leicht wieder oelige Konsistenz ein, was die Streuung der Elementaranalyse zeigt. Durch längeres Trocknen an der HV gelingt es, ein weitgehend kristallines Produkt zu erhalten. Ausbeute 70%.

Analyse: $\text{C}_2\text{H}_2\text{BF}_4\text{FeN}_2\text{O}_7\text{Re}$ (632.0)

	berechnet	gefunden
C	22.80%	25.14%
H	0.80%	1.35%
N	6.65%	5.75%

$(\text{CO})_5\text{Cr}-(\text{NCO})-\text{Re}(\text{CO})_5$, 51

447mg $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ werden in 10ml THF suspendiert und auf Trockeneistemperatur gebracht. Bei dieser Temperatur gibt man 368mg (1.0mmol) $\text{Et}_4\text{N}^+[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{NCO}]^-$ (74) in kleinen Portionen fest zu und entfernt nach 15min die Kühlung. Es entsteht eine orangefarbene, trübe Lösung. Nach einer Stunde wird filtriert und die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Das hellgelbe harzige Rohprodukt wird dreimal mit je 2ml Ether ausgewaschen, wobei das Produkt in ein feines, gelbes Pulver übergeht; anschließend wird 12h am HV getrocknet.

Ausbeute: 70%.

Analyse: $C_{11}CrNO_{11}Re$ (560.3)

	berechnet	gefunden
C	23.58%	24.61%
H		0.86%
N	2.50%	1.95%

$(CO)_5W-(NCO)-Re(CO)_5$ 52

235mg $Et_4N^+ \langle (CO)_5W-NCO \rangle^-$ (74) gibt man portionsweise zu einer Suspension von 216mg (0.53mmol) $(CO)_5ReFBB_3$ in 10ml THF. Langsam beginnt die Abscheidung des Ammoniumsalzes unter gleichzeitigem Auflösen von $(CO)_5ReFBB_3$. Nach 1h wird filtriert und das hellgelbe Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht, dabei fällt das Produkt z.T. in feinen gelben Nadeln an. Es wird dann mit wenig Ether mehrmals gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: 80%.

Analyse: $C_{11}NO_{11}ReW$ (692.2)

	berechnet	gefunden
C	19.09%	20.66%
H		0.46%
N	2.02%	2.02%

$(CO)_5Cr-NCS-Re(CO)_5$ 53

Unter Lichtausschluß werden in 10ml THF 351mg (0.86mmol) $(CO)_5ReFBB_3$ und 315mg (0.82mmol) $Et_4N^+ \langle (CO)_5Cr-NCS \rangle^-$ (197) bei Trockeneisttemperatur umgesetzt, die Kühlung wird nach 30min entfernt und nach weiteren 2h Rühren bei Raumtemperatur wird die

Mutterlauge vom ausgefallenen Ammoniumsalz abdekantiert. Die orangefarbene THF-Lösung wird i.Vak. zur Trockne gebracht, der gelbe Rückstand in wenig THF aufgelöst und mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt, bei -20°C kristallisiert das Produkt in Form feiner, gelber Nadeln aus.

Ausbeute 60%.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{CrNO}_{10}\text{ReS}$ (576.4)

	berechnet	gefunden
C	22.92%	23.51%
H		0.52%
N	2.43%	2.71%
S	5.56%	5.94%

$(\text{CO})_5\text{W-NCS-Re}(\text{CO})_5$ 54

386mg (0.94mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ werden in 10ml Methylenchlorid bei -78°C vorgelegt und mit 440mg (0.85mmol) $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{CO})_5\text{W-NCS}^-$ (197) versetzt. Nach Entfernen der Kühlung klärt sich die anfangs grüngelbe Reaktionsmischung auf und eine hellgelbe Suspension entsteht. Das Lösungsmittel wird nach 1h Rühren bei Raumtemperatur i.Vak. abgezogen und der Rückstand mit 10ml THF angerührt ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ist in Methylenchlorid recht gut löslich). Es wird vom THF-unlöslichen Ammoniumsalz abdekantiert und die orange Lösung i.Vak. zur Trockne gebracht. Das blaßgelbe Produkt wird mehrmals mit wenig Ether gewaschen und am HV getrocknet.

Durch langsames eindiffundieren von Petrolether in eine gesättigte THF-Lösung kristallisiert das Produkt in feinen gelben Plättchen aus.

Ausbeute 70%.

Analyse: $C_4H_4NO_4ReSW$ (576.4)

	berechnet	gefunden
C	18.66%	19.33%
H		0.28%
N	1.98%	2.10%
S	4.53%	4.49%

$(Cp(CO)_2Fe-NCC(CN)CN-Re(CO)_5) \cdot BF_4^-$ 55

Eine Suspension von 351mg (0.86mmol) $(CO)_5ReFBF_3$ in 10ml Methylenchlorid wird mit 195mg (0.73mmol) $Fp(C(CN)_3)$ (82a) versetzt und 60min gerührt. Anschließend wird vom nicht umgesetzten $(CO)_5ReFBF_3$ abfiltriert und das rotorange Filtrat mit 20ml Ether versetzt, das ausgefallene Öl wird durch Ausrühren bei Trockeneistemperatur zur Kristallisation gebracht. Nach Waschen mit Ether und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether wird das hellgelbe Produkt am HV getrocknet.

Ausbeute 70%.

Analyse: $C_{16}H_2BF_4FeN_4O_7Re$ (680.2)

	berechnet	gefunden
C	28.25%	27.35%
H	0.74%	1.12%
N	6.18%	4.17%

$(\text{CO})_5\text{W-NCC}(\text{CN})\text{CN-Re}(\text{CO})_5$, 56

Zu einer Suspension von 270mg (0.66mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBB}_3$ in 7ml THF gibt man bei Raumtemperatur 320mg (0.58mmol) $\text{Et}_3\text{N}^+ \langle (\text{CO})_5\text{W}(\text{C}(\text{CN})_3)^- \rangle^-$ (82a). Nach 5min hat sich das Rheniumkation gelöst und der gallertige Niederschlag vom Ammoniumsalz fällt aus. Die gelbfarbene THF-Lösung wird nach Filtration i. Vak. zur Trockne gebracht, das resultierende Öl wird durch Waschen mit Ether kristallin und das hellgelbe Produkt an der HV getrocknet.

Ausbeute: 80%.

Analyse: $\text{C}_{14}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{ReW}$ (740.2)

	berechnet	gefunden
C	22.72%	24.62%
H		0.61%
N	5.67%	5.76%

$\langle (\text{CO})_5\text{W-NCC}(\text{CN-Re}(\text{CO})_5)_2 \rangle + \text{BF}_4^-$, 58

In 20ml THF werden 660mg (1.6mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBB}_3$ bei -78°C mit 500mg (0.9mmol) $\text{Et}_3\text{N}^+ \langle (\text{CO})_5\text{W}(\text{C}(\text{CN})_3)^- \rangle^-$ (82a) 12h lang gerührt, wobei das Kältebad langsam auftaut. Die gelbe Lösung wird vom Niederschlag abdekantiert und der Niederschlag mit 20ml THF extrahiert. Die vereinigten THF-Phasen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand zunächst aus THF/Ether, anschließend aus Aceton/Ether umgefällt. Das hellgelbe Produkt wird nach Waschen mit Ether am HV getrocknet.

Ausbeute: 90% (bez. auf Re).

Analyse: $C_4BF_4N_3O_3Re_2W$ (740.2)

	berechnet	gefunden
C	19.79%	20.29%
H		0.29%
N	3.64%	3.73%

$(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2 \cdot 2^+(BF_4^-)_2$ 61

180mg (0.44mmol) $(CO)_5ReFBBF_3$ werden in 10ml Methylenchlorid mit der äquimolaren Menge 354mg (0.44mmol) $cis-(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$ (198) umgesetzt. Sobald eine klare Lösung vorliegt (nach ca. 5min), wird der Rührfisch entfernt und das Reaktionsgefäß für eine Woche an einen erschütterungsfreien Ort gelagert. Nach dieser Zeit ist das Produkt in feinen farblosen Würfeln auskristallisiert, die Mutterlauge wird abdekantiert, das Produkt zweimal mit je 5ml Methylenchlorid gewaschen und am HV getrocknet. Die Mutterlauge enthält nach Abziehen des Lösungsmittel keine BF_4^- -haltigen Produkte.

Ausbeute: 100%.

Analyse: $C_{36}H_{36}B_2F_8P_2Pt$ (1697.0)

	berechnet	gefunden
C	50.96%	49.39%
H	3.76%	3.73%
N	4.93%	4.54%

Umsetzung mit $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})_2$

Zu einer Suspension von 182mg (0.46mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ in 10ml Methylenchlorid gibt man portionsweise 320mg (0.4mmol) $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (199) zu. Nach 5min. entsteht eine klare Lösung, aus der nach Rühren über Nacht $(\text{CO})_5\text{Re-Cl}$ ausfällt (IR Kontrolle). Die Mutterlauge wird ^{31}P -Spektroskopisch untersucht.

Umsetzung mit $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$

470mg (0.66mmol) $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (198) fügt man einer Suspension von 270mg (0.66mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ zu und entfernt nachdem eine klare, gelbe Lösung vorliegt (wenige Sekunden), den Rührfisch und lagert das Reaktionsgefäß erschütterungsfrei. Nach 12h sind große, rautenförmige Kristalle ausgefallen, die beim Versuch sie zu isolieren sofort verwittern; Über ihrer Mutterlauge sind sie stabil. Die Elementaranalyse stammt von einer Kristallprobe die zweimal mit je 10ml Methylenchlorid gewaschen und am HV getrocknet wurde.

Analysenergebnis:

C	62.94%
H	4.90%
N	4.85%

Umsetzung mit cis-(Ph₃P)₂Pd(NCS)₂

276mg (0.67mmol) (CO)₅ReFBF₃ werden in 15ml Methylenchlorid mit 420mg (0.56mmol) cis-(Ph₃P)₂Pd(NCS)₂ (198) versetzt und 45min bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit entsteht eine nahezu klare, gelbe Lösung, nach Filtration wird das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der gelbe Rückstand aus Methylenchlorid/Hexan bei -20°C umkristallisiert. Nach einer Woche wird die Mutterlauge abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen, er ist dann nur noch schwach gelb gefärbt. Aus der Mutterlauge fällt nach Zugabe von Hexan weiteres $\langle (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd} \text{ u-} \text{NCS} \rangle_2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ 60 aus. In der Mutterlauge befindet sich jetzt nach Abziehen der Lösungsmittel nur noch (CO)₅Re-SCN ().

Analyse: C₇H₁₀B₂F₈N₂P₄Pd₂S₂ (1551.7)

	berechnet	gefunden
C	57.28%	56.25%
H	3.90%	4.51%
N	1.81%	1.79%
S	4.13%	4.81%

Umsetzungen mit Cp(CO)₂Fe-Se_nFe(CO)₂Cp 69 und 70

In einem typischen Reaktionsansatz werden 0.92mmol Fp-Se_n-Fp (200) in 40ml Methylenchlorid gelöst und portionsweise mit 504mg (1.2mmol) (CO)₅ReFBF₃ versetzt;

sofort färbt sich die Mischung dunkelbraun. Nach Abtrennen vom Unlöslichen (hauptsächlich $(CO)_5ReFBF_3$) wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem resultierenden schwarzen Pulver wurde durch Umkristallisieren aus Aceton/Hexan $Fp_3Se \cdot BF_4^-$ 69 isoliert; nimmt man dagegen in wenig Methylenchlorid auf und läßt langsam Ether eindiffundieren, so isoliert man $Fp_2Se_2Fp \cdot BF_4^-$ 70 in schwarzen Quadern neben einem schwarzen Pulver, das sich durch weitere Aufarbeitung nicht abtrennen ließ.

Analyse: $C_{21}H_{15}BF_4Fe_3O_4Se$: 69 (696.7)

	berechnet	gefunden
C	36.21%	35.84%
H	2.17%	2.13%
F	10.91%	8.4%
Fe	24.05%	23.80%

$(Cp(CO)_2Fe-S(Me)-Re(CO)_5) \cdot BF_4^-$ 71

Zu einer Suspension von 286mg (0.70mmol) $(CO)_5ReFBF_3$ in 10ml Methylenchlorid gibt man 142mg (0.63mmol) $Fp-S-Me$ (201) zu. Zunächst entsteht eine klare, rotorange Lösung, aus der nach wenigen Minuten ein oranges Pulver ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung werden 20ml Ether zugesetzt, die Mutterlauge abdekantiert und das Rohprodukt noch zweimal

mit je 5ml Ether ausgewaschen. Man löst in 5ml Aceton auf und überschichtet mit der gleichen Menge Ether, nach 12h ist die Verbindung in orangen Würfeln auskristallisiert. Die Kristalle werden mit Ether gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute 60%.

Analyse: $C_{13}H_{0.97}FeO_7ReS$ (637.1)

	berechnet	gefunden
C	24.51%	24.52%
H	1.27%	1.58%
S	5.03%	5.22%

$(Cp(CO)_2Fe-S(Ph)-Re(CO)_3)_2 \cdot BF_4^-$ 72

353mg (0.86mmol) $(CO)_5ReFBF_4$ werden in 10ml Methylenchlorid suspendiert und mit 240mg (0.84mmol) $Fp-S-Ph$ (201) versetzt. Nach einer Minute ist eine klare, rote Lösung entstanden. Man läßt noch 10min. Rühren und versetzt dann mit 10ml Ether um das Rohprodukt als oranges z.T. kristallines Pulver auszufällen. Durch Waschen mit Ether wird nicht umgesetztes $Fp-S-Ph$ herausgewaschen. Nach Auflösen in 3ml Methylenchlorid und vorsichtigen Überschichten mit 5ml Ether kristallisiert das Produkt in centimeterlangen,

tiefroten Quadern aus, man wäscht mit Ether und trocknet am HV, die kristalline Verbindung ist luftstabil. Ausbeute 60%.

Analyse: $C_{10}H_{10}BF_4FeO_2ReS$ (699.2)

	berechnet	gefunden
C	30.92%	30.90%
H	1.44%	1.80%
S	4.59%	5.52%

$(CO)_5Cr-S(H)-Re(CO)_5$ 73

276mg (0.67mmol) $(CO)_5ReF_4BF_3$ werden in 15ml Methylenchlorid vorgelegt und auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit 349mg (0.57mmol) $Ph_4As^+[(CO)_5Cr-SH]^-$ (110) versetzt. Nach einer Stunde bei dieser Temperatur wird die Kühlung entfernt, die orange Suspension wird zunehmend klarer. Sobald keine Trübung mehr festzustellen ist wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und ein gelber, harziger Rückstand bleibt übrig. Der Rückstand wird zweimal mit je 10ml THF extrahiert, das gebildete Arsoniumsalz ist in THF unlöslich, und die vereinigten THF-Phasen werden i.Vak. zur Trockne eingedampft. Das öelige Rohprodukt wird mit 5ml Ether ausgerührt bis es kristallin ist und zweimal mit je 3ml Ether gewaschen und am HV getrocknet. Aus Methylenchlorid/Ether kristallisiert die Verbindung in gelben Nadeln.

Ausbeute 70%.

Analyse: $C_{10}HCrO_{10}ReS$ (551.4)

	berechnet	gefunden
C	21.78%	21.50%
H	0.18%	0.51%
S	5.82%	2.72%

$(CO)_5W-S(H)-Re(CO)_5$ 74

348mg (0.85mmol) $(CO)_5ReFBF_3$ werden in 10ml Methylenchlorid vorgelegt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. 510mg (0.7mmol) $Ph_3As^+[(CO)_5W-SH]^-$ (110) werden portionsweise zugegeben. Nach 30 min wird die Kühlung entfernt und eine gelbe Suspension entsteht. Man läßt noch 30min bei Raumtemperatur Rühren und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit insgesamt 20ml THF extrahiert, um das Arsoniumsalz und übriges $(CO)_5ReFBF_3$ abzutrennen. Die rotfarbene THF-Lösung wird i.Vak. zur Trockne gebracht und das resultierende gelbe Harz mehrmals mit Ether gewaschen, bis die Verbindung kristallin und die Mutterlauge farblos wird. Das ockergelbe Produkt wird am HV getrocknet.

Ausbeute 60%.

Analyse: $C_{10}H_{10}O_{10}ReSW$ (683.2)

	berechnet	gefunden
C	17.58%	17.78%
H	0.15%	0.42%
S	4.69%	4.65%

(Cp(CO)₂Fe-P(Ph₂)-Re(CO)₃)·BF₄ - 75

540mg (1.3mmol) (CO)₅ReFBF₄ werden in 5ml Methylenchlorid mit der gleichen Menge einer Lösung von 433mg (1.2mmol) Fp-PPh₂ (115) in Methylenchlorid versetzt. Nach 10min ist eine fast klare, rotfarbene Lösung entstanden. Es werden noch 5ml CH₂Cl₂ zugegeben und dann filtriert. Das Filtrat wird mit 30ml Ether versetzt, worauf ein dunkles Oel ausfällt. Man Rührt 48h und erhält ein oranges Pulver, das gründlich mit Ether gewaschen wird. Nach kurzer Trocknung löst man in 10ml Methylenchlorid auf, filtriert eine leichte Trübung ab und Überschichtet vorsichtig mit 20ml Ether. Nach zwei Tagen isoliert man gelbe Würfel und rote Nadeln, die erneut aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert werden. Die Mutterlauge wird abdekantiert und die Produkte mit Ether gewaschen und am HV getrocknet. Die Elementaranalyse entstammt einer handverlesen Probe der gelben Würfel. Die roten Nadeln ließen sich nicht in ausreichender Menge separieren.

Analyse: C₂H₃BF₄FeO₃PRE (777.2)

	berechnet	gefunden
C	37.19%	39.52%
H	1.95%	2.70%

$(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{SMe})\text{S}-\text{Re}(\text{CO})_5)_2 \cdot \text{BF}_4$ 78

294mg (0.72mmol) $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ werden in 10ml Methylenchlorid vorgelegt und bei Raumtemperatur portionsweise mit $\text{Fp}-\text{C}(\text{SMe})\text{S}$ (202) versetzt. Sehr langsam kommt die Reaktion in Gang und innerhalb 30min entsteht zunächst eine klare, gelbe Lösung aus der dann rasch ein gelbes Pulver ausfällt. Nach 3h wird die Mutterlauge abdekantiert und der Niederschlag dreimal mit je 10ml Ether gewaschen. Das hellgelbe Produkt wird am HV getrocknet, ist unlöslich in THF und Methylenchlorid, unter allmählicher Zersetzung löslich in Aceton.

Ausbeute 90%.

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{ReS}_2$ (681.2)

	berechnet	gefunden
C	24.69%	24.53%
H	1.18%	1.37%
S	9.41%	9.69%

$(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{S}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp})(\text{S}-\text{Re}(\text{CO})_5)_2) \cdot \text{BF}_4$ 79

Zu einer Suspension von 456mg (1.1mmol) $(\text{CO})_5\text{ReBF}_4$ gibt man 450mg (1.1mmol) $\text{FpC}(\text{SFp})\text{S}$ (202), sofort entsteht eine orangefarbene, klare Lösung. Nach 5min werden 30ml Ether zugesetzt, wobei das Produkt als oranges Pulver ausfällt. Sollte ein Harz vorliegen dann erreicht man Kristallisation durch Kühlung auf -78°C . Es wird mehrmals mit Ether gewaschen, bis die Mutterlauge farblos ist, anschließend wird kurz getrocknet am HV.

Das Rohprodukt wird in 8ml Methylenchlorid gelöst, filtriert, und vorsichtig mit 20ml Ether überschichtet. Nach 12h dekantiert man die Mutterlauge ab, wäscht die roten Kristalle mit Ether und trocknet am HV, das Produkt ist luftstabil.

Ausbeute 80%.

Analyse: $C_{20}H_{10}BF_4Fe_2O_4ReS_2$ (843.1)

	berechnet	gefunden
C	28.49%	28.54%
H	1.20%	1.42%
S	7.61%	8.53%

$((CO)_2(Ph_3P)Fe(\mu_2-CS_2)Re(CO)_2)_n \cdot BF_4^-$ 80

Eine Suspension von 262mg (0.64mmol) $(CO)_5ReFBB_3$ in 10ml Methylenchlorid wird bei Raumtemperatur mit 400mg (0.56mmol) $(CO)_2(Ph_3P)FeCS_2$ (203) versetzt. Sofort gehen die Reaktanten in Lösung ($(CO)_2(Ph_3P)FeCS_2$ ist in Methylenchlorid praktisch unlöslich) und eine tiefrote Lösung entsteht. Nach 15min wird vom Überschuß an $(CO)_5ReFBB_3$ abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen bis das Produkt auszufallen beginnt. Durch Zugabe von 20ml Ether wird das Produkt ausgefällt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das orangefarbene Pulver mehrmals mit Ether gewaschen. Durch Auflösen in 8ml Methylenchlorid und vorsichtigem Überschichten mit 20ml Ether wird umkristallisiert, nach 48h isoliert man ein oranges z.T. kristallines Pulver,

woraus man durch neuerliche Umkristallisation orange Kristalle isoliert, die mit Ether gewaschen und am HV. getrocknet werden.

Ausbeute: 60%

Analyse: $C_{44}H_{30}BF_4FeO_7P_2ReS_2$ (1125.7)

	berechnet	gefunden
C	46.95%	46.80%
H	2.69%	3.10%
S	5.70%	6.12%

$(CO)_5Cr-C(Me)-O-Re(CO)_5$, 81

Zu einer Suspension von 660mg (1.7mmol) $(CO)_5ReF_2BF_3$ in 5ml Methylenchlorid wird eine CH_2Cl_2 -Lösung (10ml) von 508mg (1.6mmol) $Me_4N^+[(CO)_5CrC(Me)O]^-$ (137) getropft, wobei sofort eine Farbänderung nach tief orange auftritt. Die Mischung wird zur Entfernung des Ammoniumsalzes über Silicagel oder Filterflocken filtriert, eventuell muß noch etwas Methylenchlorid zugesetzt werden um das Produkt völlig in Lösung zu erhalten. Die orange Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und das Produkt aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert.

Ausbeute 90%.

Analyse: $C_{12}H_5CrO_5Re$ (559.4)

	berechnet	gefunden
C	25.77%	25.56%
H	0.54%	0.56%

Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Ausblasen einer Ether/ CH_2Cl_2 -Lösung (3/1) erhalten.

(CO)₅W-C(Me)-O-Re(CO)₅ 83

288mg (0.70mmol) (CO)₅ReFBF₃ werden in 5ml Methylenchlorid suspendiert und langsam mit 10ml einer Lösung von Me₄N⁺[(CO)₅WC(Me)O]⁻ (137) versetzt. Sofort entsteht eine klare, orange Lösung mit einem gallertartigen Niederschlag von Me₄N⁺BF₄⁻. Nach Filtration über Filterflocken wird die Lösung auf 5ml eingeeengt und das Produkt mit Pentan ausgefällt, mehrmals mit Pentan gewaschen und am HV getrocknet. Ausbeute 80%.

Analyse: C₁₂H₅O₁₁ReW (693.2)

	berechnet	gefunden
C	20.79%	20.44%
H	0.44%	0.50%

Molmasse 691 (osmometr. in THF)

(CO)₅Cr-C(Ph)-O-Re(CO)₅ 82

194mg (0.47mmol) (CO)₅ReFBF₃ werden in 5ml Methylenchlorid suspendiert und mit einer Lösung von Me₄N⁺[(CO)₅CrC(Ph)O]⁻ (137) in 8ml Methylenchlorid versetzt. Sofort entsteht eine rotorange, trübe Suspension. Nach 30min. wird über eine 10cm hoch mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert und mit etwa 50ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und das gelborange Produkt aus Methylenchlorid/Ether unter Kühlung auf -78°C umkristallisiert. Nach Waschen mit vorgekühltem (-78°C) Ether wird am HV getrocknet. Ausbeute 70%.

Analyse: $C_{17}H_5CrO_{11}Re$ (623.4)

	berechnet	gefunden
C	32.75%	32.22%
H	0.81%	1.72%

$(CO)_5W-C(Ph)-O-Re(CO)_5$ 84

226mg (0.55mmol) $(CO)_5ReBF_3$ werden in 5ml Methylenchlorid suspendiert und portionsweise mit $Me_4N^+ ((CO)_5CrC(Ph)O)^-$ (137) versetzt. Langsam entsteht eine rote, trübe Suspension. Nach 60min. wird vom ausgefallenen Ammoniumsalz abgetrennt und die klare, rotorange Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Harz wird in 10ml Methylenchlorid aufgenommen und über eine 10cm hoch mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert und mit etwa 50ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gelbe Rohprodukt zeigt jetzt im IR-Spektrum keine BF_4^- -Banden mehr. Zur weiteren Reinigung wird in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 20ml Ether versetzt, beim Einengen der Mischung i. Vak. fällt das Produkt als citronengelbes mikrokristallines Pulver aus. Nach gründlichem Auswaschen mit Ether wird am HV getrocknet. Ausbeute 40%.

Analyse: $C_{17}H_5O_{11}ReW$ (755.3)

	berechnet	gefunden
C	27.04%	27.11%
H	0.67%	1.32%

(CO)₅W-C(Fe)-O-Re(CO)₅ 85

395mg (0.96mmol) (CO)₅ReFBF₃ werden in 20ml Methylenchlorid suspendiert, auf -30°C gekühlt und mit 581mg (0.87mmol) Me₃N⁺ [(CO)₅WC(Fe)O]⁻ (204) in kleinen Portionen versetzt. Man läßt über Nacht Rühren und den Ansatz mit dem Kältebad langsam auftauen. Die burgunderrote Lösung wird filtriert und auf ein Volumen von 10ml eingeeengt. Anschließend wird über Silicagel (Säule 70cm lang, 2cm Durchmesser) mit Ether chromatographiert. Zuerst wird eine geringe orange Fraktion (Ferrocen) entwickelt, dann folgt das Produkt als langgestreckte tiefrote Zone. Der Ether wird bis zur beginnenden Kristallisation abgezogen und die rote Lösung dann für 5 Tage bei -20°C der Kristallisation überlassen. Das rotorange Produkt wird mit Pentan gewaschen und am HV getrocknet, aus der Mutterlauge läßt sich durch Fällen mit Pentan weiteres Produkt gewinnen. Aus siedendem Aceton kristallisiert die Verbindung in feinen Nadelbüschen aus.

Ausbeute 40%

Analyse: C₂₁H₈FeO₁₁ReW (863.2)

	berechnet	gefunden
C	29.22%	28.94%
H	1.05%	1.32%

Ph₃P(CO)₃W-C(Me)-O-Re(CO)₅ 87

326mg (0.79mmol) (CO)₅ReFBF₃ werden in 5ml Methylenchlorid vorgelegt. Bei Zugabe von 479mg (0.71mmol) NMe₃⁺ [(CO)₅(Ph₃P)W-C(Ph)O]⁻ (137,206)

tritt eine Farbänderung von orange nach tief blutrot auf. Nach 1h Rühren wird das Ammoniumsalz durch zentrifugieren abgetrennt und der Überstand i.Vak. zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert, mit Ether gründlich gewaschen und am HV getrocknet. Ausbeute: 80%

Analyse: $C_{27}H_{18}O_6$ PreW (927.5)

	berechnet	gefunden
C	37.56%	37.95%
H	1.96%	2.42%

$Ph_3P(CO)_2W-C(Ph)-O-Re(CO)_2$, 88

356mg (0.86mmol) $(CO)_2ReFBB_3$ werden in 40ml Methylenchlorid suspendiert 494mg $NMe_4^+[(CO)_2(Ph_3P)W-C(Ph)O]^-$ (137,205) zugegeben und 1h gerührt; der Ansatz verfärbt sich nach dunkelorange-braun. Nun wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, wobei ein rot-bräunlicher harziger Rückstand bleibt, der in 5ml Methylenchlorid aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert wird. Nach Abziehen des Methylenchlorid ist das Rohprodukt BF_4^- -frei, und wird in wenigen ml Methylenchlorid bei RT gelöst und durch Kühlung auf Trockeneistemp. umkristallisiert. Das ausgefallene orange Pulver wird isoliert, mehrmals mit Ether gewaschen und am HV getrocknet. Ausbeute 60%.

Analyse: $C_{31}H_{20}O_{10}$ PreW (989.6)

	berechnet	gefunden
C	41.27%	41.16%
H	2.04%	2.30%

$\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{Cr}-\text{C}(\text{Me})-\text{O}-\text{Re}(\text{CO})_5$ 86

Zu einer Suspension von 415mg (1.13mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBBF}_3$ in 40ml Methylenchlorid fügt man 489mg (0.9mmol) $\text{NMe}_4^+ \langle (\text{CO})_5\text{Ph}_3\text{PCr}-\text{C}(\text{Me})\text{O} \rangle^-$ (137,205) portionsweise zu. Das Produkt wird wie oben aufgearbeitet, doch zersetzt es sich in Lösung wie im festen Zustand rasch und konnte deshalb nie unzersetzt zur Analyse gebracht werden.

Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{CrO}_{10}\text{PRe}$ (795.6)

	berechnet	gefunden
C	43.78%	40.16%
H	2.28%	2.42%

$\langle (\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}(\text{Me})-\text{O}-\text{Re}(\text{CO})_5 \rangle^+ \text{BF}_4^-$ 89

Eine Suspension von 133mg (0.32mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBBF}_3$ in 5ml Methylenchlorid wird mit 120mg (0.32mmol) $(\text{CO})_5\text{ReC}(\text{O})\text{Me}$ (206) versetzt. Sofort entsteht eine schwach gelb-farbene Lösung, aus der nach 1min ein farbloses Pulver ausfällt. Der Niederschlag wird isoliert, mit Methylenchlorid und Ether gewaschen und dann am HV getrocknet.

Ausbeute: quantitativ.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{11}\text{Re}_2$ (782.4)

	berechnet	gefunden
C	18.42%	18.76%
H	0.38%	0.80%

$\zeta(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})\text{Fp})\cdot\text{BF}_4$ 90

360mg (0.9mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ in 10ml Methylenchlorid suspendiert werden mit 275mg (1.0mmol) $\text{Fp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ (207) versetzt. Die Reaktion kommt rasch in Gang und eine klare, rotfarbene Lösung entsteht. Nach 10min werden 30ml Ether zugesetzt, ein rotes Öl, innerhalb weniger Minuten zu einem orangefarbenen Festkörper erstarrendes Pulver fällt aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Rückstand 5 mal mit je 5ml Ether gewaschen. Nach kurzer Trocknung am HV wird das Produkt aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Durch Auflösen in 10ml Methylenchlorid und vorsichtigem Überschichten mit der gleichen Menge Ether kristallisiert das Produkt innerhalb 48h in Form roter Blättchen aus.

Ausbeute 50%.

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{FeO}_7\text{Re}$ (691.1)

	berechnet	gefunden
C	34.76%	34.51%
H	1.46%	1.69%

$\zeta(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{Me})\text{Fp})\cdot\text{BF}_4$ 91

327mg (0.8mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ werden in 10ml Methylenchlorid vorgelegt und portionsweise mit 170mg (0.8mmol) $\text{Fp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$ versetzt. Langsam entsteht innerhalb einer Stunde eine klare, rotfarbene Lösung. Nach Zugabe von 30ml Ether fällt ein dunkles Öl aus, das nach einigen Minuten Rühren erstarrt. Das hellrote Pulver wird gründlich mit Ether gewaschen und kurz am HV getrocknet.

Man nimmt das hellrote Pulver in 5ml Methylenchlorid auf und überschichtet vorsichtig mit 10ml Ether. Nach 12h wird die Mutterlauge abdekantiert und das rot-orange, z.T. kristalline Pulver nach Waschen mit Ether und kurzer Trocknung, erneut in 10ml Methylenchlorid aufgenommen, von einer geringen Trübung abfiltriert und mit 15ml Ether überschichtet. Nach 12h werden die gut ausgebildeten orangefarbenen Kristalle isoliert mit Ether gewaschen und am HV getrocknet.

Aubeute: 40%.

Analyse: $C_{15}H_2BF_4FeO_7Re$ (629.1)

	berechnet	gefunden
C	28.64%	28.65%
H	1.28%	1.54%

Von 91 wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt, die sich nicht lösen ließ.

Umsetzung von $(CO)_5ReFBB_3$ mit weiteren

Metallacetyleniden

Unter gleichen Bedingungen wurden $Fp-C\equiv C-nBu$ (207), $Fp-C-C-SiMe_3$ sowie $Cp(CO)(Ph_3P)Fe-C\equiv C-Ph$ (207) eingesetzt, wobei in keinem Fall ein kristallines Produkt isoliert werden konnte.

Fp-C $\equiv$ C-SiMe₃ 92

1.42g (14.4mmol) HC $\equiv$ C-SiMe₃ werden in 50ml THF gelöst und auf Trockeneisttemperatur gekühlt. Man gibt die äquimolare Menge ⁿBu-Li in Hexan zu und entfernt nach 10min die Kühlung. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur kühlt man erneut auf -78°C und fügt 4.4g (14.5mmol) Fp-J zu und läßt die Reaktionsmischung langsam, über Nacht auftauen. Die resultierende dunkelgelbe Suspension wird i.Vak. von den Lösungsmitteln befreit, der Rückstand in 20ml Methylenchlorid aufgenommen und über eine, mit Kieselgel gefüllte Fritte, filtriert. Das tiefrote Filtrat wird mit 50ml Pentan versetzt und auf -20°C gekühlt, schon nach wenigen Stunden kann man das Produkt in Form großer, goldgelber Nadeln isolieren. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen.

Ausbeute 70%.

IR (CH₂Cl₂) (cm⁻¹): 2053s, 1993s (CO); 2024s (C-C).

¹H-NMR (Aceton-d⁶) (ppm): 0.01s (9H, SiMe₃), 5.16s (5H, Cp).

Analyse: C₁₂H₄FeO₂Si (274.2)

	berechnet	gefunden
C	52.57%	53.77%
H	5.15%	5.09%

Analog wurde $\text{Fp-C}\equiv\text{C-Me}$ aus $\text{Li-C}\equiv\text{C-Me}$ und Fp-I erhalten. Allerdings mußte das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether gereinigt werden. Die Ausbeuten lagen nicht sehr hoch, doch wesentlich besser als nach der zweistufigen Synthese nach P.W.Jolly und R.Pettit (208).

Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$

290mg (0.7mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ werden in 10ml Methylenchlorid suspendiert. 260mg (0.68mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (185) werden in 5ml Methylenchlorid gelöst und langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe ist eine tiefrote Lösung entstanden. Das Solvens wird abgezogen und das resultierende Harz mit 10ml THF angerührt. Ein gelb-farbenes Pulver bleibt ungelöst und wird mit Ether gewaschen. Die THF-Lösung enthält $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{CPh}$ (14). Das THF-unlösliche Pulver 93 enthält kein CO und wird nach Trocknung am HV zur Analyse gebracht.

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BF}_3\text{Ti}$ (354.0)

	berechnet	gefunden
C	61.07%	57.08%
H	4.27%	5.86%

Umsetzung ohne verwertbares Ergebnis

Reagens + (CO) ₅ ReBF ₃	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
CH ₂ N ₂	CH ₂ Cl ₂ , RT	Gasentwicklung, (CO) ₅ ReD(H)BF ₃ .
CH ₃ I	CH ₂ Cl ₂ , RT	farbloses Salz, reagiert mit H ₂ O zu (CO) ₅ ReI.
CF ₃ CN	CH ₂ Cl ₂ , -78°C...RT	keine Reaktion.
NaNH ₂	CH ₂ Cl ₂ , RT	Zersetzung
Ph-N=N-Ph	CH ₂ Cl ₂ , RT	keine Reaktion
Ph-N(Me) ₂	CH ₂ Cl ₂ , RT	keine Reaktion
Kröhnke-Betaine	CH ₂ Cl ₂ , RT	unlösliches Produktgemisch
Acetylaceton	CH ₂ Cl ₂ , RT	(CO) ₅ ReD(H)BF ₃
Ph ₃ P=C=C=O	CH ₂ Cl ₂ , RT	oeliges Produktgemisch (³¹ P-NMR)
Na ⁺ Cp ⁻	THF, -78°C...RT	(CO) ₅ Re-Cp, lagert bei RT in Cp(CO) ₃ Re um
Ar-OH (Ar=Ph, C ₆ F ₅)	CH ₂ Cl ₂ , RT	keine Reaktion
Na-O-Ph	CH ₂ Cl ₂ , RT	keine Reaktion
Ph-CH ₂ -N ₃	CH ₂ Cl ₂ , RT	Gasentwicklung, Pentacarbonyl in Takt
Furoylazid	CH ₂ Cl ₂ , -78°C...RT	keine Reaktion
Ph-CH ₂ -NCO	CH ₂ Cl ₂ , RT	Tribenzylcyanurat, (CO) ₅ ReD(H)BF ₃
Org. Nitriloxide	CH ₂ Cl ₂ , RT	keine Reaktion
TEMPO	CH ₂ Cl ₂ , -78°C...RT	keine Reaktion
Me ₃ N-O, wasserfrei	CH ₂ Cl ₂ , RT	Gasentwicklung, Zersetzung
Ca ₃ P ₂	CH ₂ Cl ₂ , RT	keine Reaktion
Ca ₃ P ₂ , HBF ₄	CH ₂ Cl ₂ , RT	keine Reaktion

Reagens + $(\text{CO})_5\text{ReBF}_3$	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Na_4Sn_4	Ether, $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	$(\text{CO})_5\text{Re}^-$, Sn-Abscheidung
$\text{K}^+ \langle \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} \rangle^-$	THF, $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Re}(\text{CO})_5$
$\text{K}_2^+ \langle (\text{CO})_4\text{Fe} \rangle^-$	THF, $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	Re-Fe-Re-Cluster nur in Spuren
$\langle (\text{CO})_5\text{Mo}(\text{Histidinat}) \rangle^-$	THF, RT	1:1-Verbindung, Elementaranalyse
$\langle \text{Cp-CHO} \rangle (\text{CO})_3\text{M}^-$	THF, RT	1:1-Addukt (M-Re)
$\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$		
$\langle (\text{CO})_5\text{W}(\text{Pyrazol}) \rangle^-$	THF, $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	extrem instabiles Produkt
$\langle (\text{CO})_5\text{Cr-SeH} \rangle^-$	THF, $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	Se-Abscheidung
$\langle (\text{CO})_5\text{MoC(R)O} \rangle^-$	CH_2Cl_2 , RT	instabile Produkte
$\langle \text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnC(R)O} \rangle^-$	CH_2Cl_2	Produktgemisch
$\langle \text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4 \rangle^{2-}$	CH_2Cl_2 , RT	völlig unlösliches Produkt
MoS_4^{2-}	CH_2Cl_2 oder H_2O , RT	Zersetzung, H_2S -Entwicklung
KMnO_4	H_2O , RT	Gasentwicklung, MnO_2
$\langle (\text{CO})_5\text{Cr-H-Cr}(\text{CO})_5 \rangle^-$	THF, $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	hellgelbes Pulver, zersetzt sich rasch, enthält kein BF_4^-
Stannylene	THF, RT	BF_3 , Poly-THF
Stannylene	Ether oder Toluol	keine Reaktion
$(\text{CO})_3\text{FeS}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$	CH_2Cl_2 , RT	keine Reaktion
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnCS}$	CH_2Cl_2 , RT	keine Reaktion
$\langle \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} \rangle_2 (\text{Mo-Mo})$	CH_2Cl_2 , RT	keine Reaktion
FpC(O)Me	CH_2Cl_2 , RT	$\langle \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Fe} \rangle^+$
FpC(O)CH=CHPh	CH_2Cl_2 , RT	Produktgemisch ($^1\text{H-NMR}$)
$\langle \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr} \rangle_2\text{Te}$	CH_2Cl_2 , RT	Produktgemisch ($^1\text{H-NMR}$)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Co}$	CH_2Cl_2 , $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	keine Reaktion
$\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}$	CH_2Cl_2 , RT	keine Reaktion
$(\text{CO})_5\text{CrC(Ph)-O-Me}$	CH_2Cl_2 , RT... $+40^\circ\text{C}$	keine Reaktion

Reagens + $(\text{CO})_5\text{ReBF}_3$	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$	CH_2Cl_2 oder THF, -78°C	$\langle (\text{CO})_5\text{Re-PPh}_3 \rangle^+$, Pt-Abscheidung
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}/\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	CH_2Cl_2 , $-78^\circ\text{C} \dots \text{RT}$	Produktgemisch
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$	CH_2Cl_2 , RT	$\langle (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt-F}^+ \rangle_2$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	CH_2Cl_2 , RT	keine Reaktion
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$	Hexan, RT	gelbes, harziges Produktgemisch
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCN})_2$	CH_2Cl_2 , RT	Produktgemisch
$\text{FcC}(\text{S-SnPh}_3)\text{S}$	CH_2Cl_2 , RT	Produktgemisch
$\text{Cp}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-I}$	CH_2Cl_2 , RT	braunes Öl
$(\text{CO})_5\text{Mn-Br}$	CH_2Cl_2 , RT	keine Reaktion
$(\text{CO})_5\text{Re-I}$	CH_2Cl_2 , RT	$\langle (\text{CO})_5\text{Re-I-Re}(\text{CO})_5 \rangle^+$
$(\text{CO})_5\text{ReONO}_2$	CH_2Cl_2 , RT	keine Reaktion

Daten zu den Kristallstrukturanalysen

	62	69	70	71	75	79	80	81	90
Messtemperatur (°C)	-50	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT
Rauengruppe	P2 _{1/n}	C2/c	P1	P1	P2 _{1/n}	P2 _{1,2,2₁}	A2,22	P1P2 _{1/c}	P2 _{1/c}
<u>Achsen (pm)</u>									
a	1334.7(3)	995.9(29)	708.3(2)	879.2(2)	1379.3	658.9(3)	1223.1(4)	718.2(3)	1295.6
b	2086.2(4)	1728.3(3)	1228.5(3)	944.6(2)	1380.0	1329.9(4)	1523.4(8)	972.0(5)	1237.9
c	1569.3(3)	1470.1(2)	1536.8(5)	1247.1(3)	1387.0	2406(1)	52.26(3)?	1284.9(8)	2951.1
<u>Winkel (°)</u>									
alpha			87.39(3)	71.00(2)				92.14(5)	
beta	114.01(2)	107.78(1)	76.82(2)	71.32(2)				101.93(4)	93.814
gamma			87.90(2)	78.13(2)	98.972			106.67(3)	
V (nm³)	3.992(4)	2.410.2	1.3003(6)	0.9217	2.608	2.748(2)	0.9737(8)	0.8529(7)	4.7227
Z	4	4	2	2	4	4	?	2	4
<u>Datensammlung</u>									
Anzahl der Reflexe	6697	4657	6074	5088	3767	7506	5153	4935	4273
unabhängige Reflexe	5396		4378	4929		4218	2814	2730	4142
beobachtete (I>2σ(I))	4705		3561	4459	3154	3780	1696	2305	2874
Parameter			173	222	280	164		111	
R	0.2822	0.034	0.0723	0.045	0.0545	0.0619		0.046	0.0685
R _w	0.2822	0.035	0.0794	0.046	0.0545	0.0626		0.045	0.0713
Bemerkungen	nicht						nicht		
	lösbar						lösbar		

Literaturverzeichnis

- 1) G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel
(Hrsg.): Comprehensive Organometallic
Chemistry, Oxford, 1982.
- 2) G. A. Ozin, S.A. Mitchell, Angew.
Chem., **95**(1983)706
T.P. Martin, Angew. Chem., **98**(1986)197.
- 3) S.G. Davies, Organotransition Metal Chemistry
Applications to Organic Synthesis, Oxford,
1982.
Y. Yamamoto, Angew. Chem., **98**(1986)945.
J. K. Stille, Angew. Chem., **98**(1986) 504.
B. Bogdanovic, Angew. Chem., **97**(1985) 253.
H. Bönemann, Angew. Chem., **97**(1985) 264.
B. Giese, Angew. Chem., **97**(1985) 555.
L.E. Overman, Angew. Chem., **96**(1984) 565.
B. Weidmann, D. Seebach, Angew. Chem., **95**(1984)
12.
- 4) K. Angermund, K.H. Claus, R. Goddard,
Angew. Chem., **97**(1985) 241.
- 5) R. Hoffmann, Angew. Chem., **94**(1982) 725.
- 6) F.G.A. Stone, Angew. Chem., **94**(1982) 85.
- 7) W. Beck, K. Sünkel, Chem. Rev., im Druck.
- 8a) R.J. Angelici, A.E. Kruse, J. Organomet.
Chem., **22**(1970) 461.
- 8b) H. Behrens, E. Lindner, P. Pässler,
Z. Anorg. Allg. Chem., **365**(1969) 137.
- 9) R.J. Angelici, Acc. Chem. Res., **5**(1972) 335.
P.C. Ford, Acc. Chem. Res., **14**(1981) 31.
E. Behrens, Adv. Organomet. Chem., **18**(1980) 2.
J.N. Kukushkin, Sov. J. Coord. Chem., **12**(1986)
85, und dort zitierte Literatur.
- 10) W. Hieber, L. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem.,
287(1956) 214.
- 11) D.A. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations,
London, 1967.
- 12) W. Hieber, F. Mühlbauer, Z. Anorg. Allg. Chem.,
221(1935) 337.
W. Hieber, J.G. Floss, Z. Anorg. Allg. Chem.,
291(1957) 314.
- 13) W. Strohmeier, Angew. Chem., **76**(1964) 873.
W. Strohmeier, K. Gerlach, Z. Naturforsch.,
15B(1960) 2087.
W. Strohmeier, K. Gerlach, G. Mathias, Z.
Naturforsch., **15B**(1960) 621.
W. Strohmeier, K. Gerlach, Chem. Ber., **93**(1960)
2087.
- 14) W. Sacher, Dissertation, Univ. München, 1986
M. Appel, Dissertation, Univ. München, 1986.
- 15) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen,
Angew. Chem., **90**(1978) 602.
- 16) R.E. Dickerson, H.B. Gray, G.P. Haight,
Prinzipien der Chemie, Berlin, 1978.
- 17) K. Nakamura, A. Fujii, A. Ohno, Chem.
Lett., 1984, 925.
- 18) H. Reimlinger, Chem. Ber., **103**(1970) 1900.

- 19) F.R. Benson, Chem. Rev., **47**(1947) 1.
- 20) H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, Stuttgart, **1981**, 721.
- 21) K. Karaghiosoff pers. Mitteilung.
- 22) J. Heidrich, Dissertation, Univ. München, und dort zitierte Literatur.
- 23) A. Rieche, P. Dietrich, Chem. Ber., **96**(1963) 3044.
C. Bugg, R. Desiderato, R.L. Sass, J. Am. Chem. Soc., **86**(1964) 3157.
- 24) W.K. Musker, Fortschr. chem. Forsch., **14**(1974) 295.
- 25) G. Wittig, Angew. Chem., **68**(1956).
L. Horner, H. Oediger, Chem. Ber., **91**(1958) 437.
G. Wittig, Angew. Chem., **92**(1980) 671.
- 26) H. Schmidbaur, Angew. Chem., **95**(1983) 980.
H. Schmidbaur, Pure & Appl. Chem., **50**(1978) 19.
W.C. Kaska, Coord. Chem. Rev., **48**(1983) 1.
H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res., **8**(1975) 62.
- 27) H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta, **2**(1919) 635
- 28) G.M. Kosolapoff, L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3, New York, **1972**, und dort zitierte Literatur.
- 29) L. Horner, H. Oediger, Liebigs Ann. Chem., **29**(1964) 1579.
- 30) W. Beck, K.H. Lottes, Chem. Ber., **96**(1963) 1046
- 31) W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, W.D. Korte, J. Am. Chem. Soc., **96**(1974) 2847.
- 32) M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart, **1984**.
- 33) A.H. Schmidt, U. Becker, A. Aimene, Tetrahedron Lett., **25**(1984) 436.
A.H. Schmidt, M. Schneider, A. Aimene, Synthesis, **1984**, 436.
- 34) W. Beck, M.J. Schweiger, G. Müller, Chem. Ber., **120**(1987) 889.
- 35) K. Raab, W. Beck, Chem. Ber., **117**(1984) 3169.
- 36) C.A. McAuliffe, Transition Metall Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands, London, **1973**.
C.A. McAuliffe, W. Levason, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements, Amsterdam, **1979**.
- 37) R.J. McKinney, D.L. Thorn, R. Hoffmann, A. Stockis, J. Am. Chem. Soc., **103**(1981) 2595.
K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, K.J. Stille, Bull. Chem. Soc. Jap., **54**(1981) 1857.
A.C. Balazs, K.H. Johnson, G.M. Whitesides, Inorg. Chem., **21**(1982) 2162.
- 38) E.O. Fischer, E. Louis, R.J. Schneider, Angew. Chem., **80**(1968) 122.
- 39) E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser, J. Müller, J. Organomet. Chem., **14**(1968) P9.
- 40) E. Moser, E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., **15**(1968) 157.

- 41) E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Organomet. Chem., **29**(1969) C9.
- 42) N. Kuhn, M. Winter, J. Organomet. Chem., **301**(1986) C9.
- 43a) M. Veith, Angew. Chem., **99**(1987) 1.
R. West, Angew. Chem., **99**(1987) 1231.
G. Müller, Nachr. Chem. Tech. Lab., **34**(1986) 778.
R.A. Bartlett, X. Feng, P.P. Power, J. Am. Chem. Soc., **108**(1986) 6817.
- 43b) B. Glaser, H. Nöth, Angew. Chem., **97**(1985) 424.
- 44) B. Glaser, H. Nöth, Chem. Ber., **119**(1986) 3856.
B. Glaser, Dissertation, Univ. München, **1986**.
E. Maier, Diplomarbeit, Univ. München, **1987**.
- 45) S. Helm, H. Nöth, Angew. Chem., im Druck.
- 46) H. Nöth, B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, Berlin, **1978**.
- 47) S. Helm, pers. Mitteilung
- 48) F.R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, New York, **1973**.
U. Belluco, Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum, New York, **1974**.
- 49) A.A. Kiffen, C. Masters, J.P. Visser, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1975**, 1311.
M.M. Muir, E.M. Caucio, Inorg. Chim. Acta, **4**(1970) 965.
J.E. Teggin, D.S. Martin jun., Inorg. Chem., **6**(1967) 100.
R.J. Cross, J.G. Philips, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1981**, 2132.
- 50) M. Yamashita, I. Murase, I. Ito, Y. Wada, T. Mitani, I. Ikemoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**(1985) 2336.
R.J.H. Clark, M. Kurmoo, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse, Inorg. Chem., **20**(1981) 4206.
- 51) Inorganic Reaction mechanisms, London, **1972**.
J.K. Kochi, Organometallic Mechanisms and Catalysis, New York, **1978**.
- 52) H. Schäfer, Angew. Chem., **88**(1976) 775.
- 53a) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, V.N. Vinogradova, N.A. Ustynyuk, Koord. Khim., **1977**, 3, 62.
J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, J.S. Field, R.J. Haines, W. McMahon, J. Organomet. Chem., **181**(1979) 117.
P.G. Jones, G.M. Sheldrick, R. Usón, A. Laguna, Acta Cryst., **B36**(1980) 1486.
M.R. Snow, F.L. Wimmer, Aust. J. Chem., **29**(1976) 2349.
D.M. Gove, G. van Koten, H.J.C. Ubbels, A.L. Spek, J. Am. Chem. Soc., **102**(1982) 4285.
J. Terheijden, G. Van Koten, D.M. Grove, K. Vrieze, A.L. Spek, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1987**, 1359.
G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch., **37B**(1982) 1234.
B.M. Mattson, W.A.G. Graham, Inorg. Chem., **20**(1981) 3186.

- L. Sacconi, P. Dapporto, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.*, **16**(1977) 224.
- J. Wachter, F. Jeaneaux, G. Le Borgne, J.D. Riess, *Organometallics*, **3**(1984) 1034.
- 53b) E.O. Fischer, E. Moser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **342**(1966) 156.
- 53c) H. Behrens, R. Schwab, *Z. Naturforsch.*, **19B**(1964) 768.
- H. Behrens, D. Herrmann, *Z. Naturforsch.*, **21B**(1966) 1234.
- 53d) R. Mews, *Angew. Chem.*, **89**(1977) 53.
- 54) E.W. Abel, I.S. Butler, J.G. Reid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1963**, 2068.
- 55) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(1978) 7565.
- 56) G. Doyle, *J. Organomet. Chem.*, **84**(1975) 323.
- G. Doyle, *J. Organomet. Chem.*, **61**(1973) 235.
- J. Schlientz, Y. Lavender, N. Welcman, R.B. King, J.K. Ruff, *J. Organomet. Chem.*, **33**(1971) 357.
- 57) R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.*, **98**(1986) 851.
- 58a) C. Brevard, P. Granger, *Handbook of high Resolution Multinuclear NMR*, New York, **1981**.
- 58b) A. Sebald, *Dissertation*, Univ. München, **1983** und dort zitierte Literatur.
- 59) H. Taube, *Angew. Chem.*, **96**(1984) 315.
- 60) G.A. Olah, H. Doggweiler, J.D. Felberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1985) 4975.
- 61) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. dt. chem. Ges.*, **58**(1925) 786.
- 62) A.M. Golub, H. Köhler, *Chemie der Pseudohalogenide*, Berlin, **1979**.
- 63) W. Beck und Mitarbeiter, *Mitteilungen über Pseudohalogen Metallverbindungen*.
- 64) W.P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, **17**(1975) 177.
- J.A. Abys, G. Ogar, W.M. Risen, *Inorg. Chem.*, **13**(1981) 4446.
- 65) K. Raab, *Dissertation*, Univ. München, **1984**.
- 66) D. Strobe, D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, **13**(1974) 2652.
- C. Bartocci, C.A. Bignozzi, F. Scandola, R. Rumin, P. Courtot, *Inorg. Chim. Acta*, **76**(1983) L119.
- J. Ribas, M.L. Martinez, M. Serra, M. Monfort, A. Escuer, M. Navarro, *Trans. Met. Chem.*, **8**(1983) 87.
- 67) J.K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **8**(1969) 86.
- 68a) G.J. Baird, S.G. Davies, S.D. Moon, S.J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 1479.
- 68b) R. Uson, J. Formies, P. Espinel, R. Navarro, M.A. Uson, *Inorg. Chim. Acta*, **33**(1979) L103.
- J.A. Davies, F.R. Hartley, S.G. Murray, M.A. Pierce-Butler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1305.
- A. Bell, S.J. Lippard, M. Roberts, R.A. Walton, *Organometallics*, **2**(1983) 1562.

- K.M. Rao, R. Prasad, U.C. Agarwala, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., **17**(1987) 469.
 G.A. Carriedo, M.C. Crespo, V. Riera, M.L. Valin, D. Moreiras, X. Solans, Inorg. Chim. Acta, **121**(1986) 191.
- 69) R.B. King, Inorg. Chem., **6**(1967) 25.
- 70) B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey, H.D. Kaesz, Inorg. Chem., **2**(1963) 1023.
- 71) J. Mink, W.P. Fehlhammer, E. Bär, Abstracts XII International Conference on Organometallic Chemistry, S. 436.
- 72) Y. Nakao, H. Nakamura, W. Mori, T. Sakurai, S. Suzuki, A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn, **59**(1986) 2755.
 J.G. Haasnoot, W.L. Driessen J. Reedijk, Inorg. Chem., **23**(1984) 2803.
 H. Siebert, R. Macht, Z. Anorg. Allg. Chem., **503**(1983) 95.
 M.G.B. Drew, F.S. Esho, S.M. Nelson, Inorg. Chim. Acta, **76**(1983) L269.
 S.M. Nelson, F.S. Esho, M.G.B. Drew, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **8**(1981) 388.
 F.A. Cotton, A. Davison, W.H. Ilsey, H.D.S. Trop, Inorg. Chem., **18**(1979) 2719.
- 73) F.H. Cano, C. Foces-Foces, L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel, Inorg. Chim. Acta, **128**(1987) 75.
 K. Matsumoto, S. Ooi, K. Nakatsuka, W. Mori, S. Suzuki, A. Nakahara, Y. Nakao, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1985**, 2095.
 K. v. Werner, W. Beck, Chem. Ber., **105**(1972) 3209.
- 74) H. Werner, W. Beck, H. Engelmann, Inorg. Chim. Acta, **3**(1969) 331.
 W. Beck, H. Werner, H. Engelmann, H.S. Smedal, Chem. Ber., **101**(1968) 2143.
- 75) W. Beck, W.P. Fehlhammer, Inorganic Chemistry Series One, Vol. 2, London **1972**, 253.
- 76) J.L. Burmeister, Coord. Chem. Rev., **1**(1966) 205.
 J.L. Burmeister, Coord. Chem. Rev., **3**(1968) 225.
 E. Lindner, H. Behrens, Spectrochim. Acta, **23A**(1967) 3025.
- 77) W. Sacher, Dissertation, Univ. München, **1986** und dort zitierte Literatur.
- 78a) R. Goddard, S.D. Killops, S.A.R. Knox, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1978** 1255.
- 78b) R.B. Sailant, J. Organomet. Chem., **39**(1972) C71.
- 79) R.A. Bailey, S.L. Kozak, T.W. Michelsen, W.N. Mills, Coord. Chem. Rev., **6**(1971) 407.
- 80) M. H. Quick, R.J. Angelici, Inorg. Chem., **15**(1976) 160.
 B.H. Helland, M.H. Quick, R.A. Jacobson, R.J. Angelici, J. Organomet. Chem., **132**(1977) 95.
- 81) H. Schmittmann, Ber. dt. chem. Ges., **29**(1896) 1168.
- 82a) W. Beck, W. Hieber, G. Neumair, Z. Anorg. Allg. Chem., **344**(1966) 285.

- H. Köhler, B. Seifert, Z. Anorg. Allg. Chem., **344**(1966) 63 und dort zitierte Literatur.
- 82b) W. Beck, R.E. Nitzschman, H.S. Smedal, J. Organomet. Chem., **8**(1967) 547.
- 83) P. Anderson, B. Kleve, E. Thon, Acta Chim. Scand., **21**(1967) 1530.
- 84) W. Sacher, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber., **120**(1987) 895.
- 85) W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder, H.S. Smedal, Chem. Ber., **106**(1973) 2144.
M. Lenarda, W.H. Baddley, J. Organomet. Chem., **39**(1972) 217.
- 86) H. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem., **331**(1964) 237.
J.H. Enemark, R.H. Holm, Inorg. Chem., **3**(1964) 1515.
M. Hvastijova, J. Kohout, H. Wusterhagen, H. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem., **510**(1984) 37.
A.J. Civadze, H. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem., **510**(1984) 31.
- 87a) P.M. Druce, M.F. Lappert, P.N.K. Riley, Chem Commun., **1967**, 486.
H.C. Clark, K.R. Dixon, W.J. Jacobs, J. Am. Chem. Soc., **91**(1969) 596.
- 87b) W.P. Fehlhammer, W. Beck, P. Pöllmann, Chem. Ber., **102**(1969) 3903.
- 88) A. Weiss, G. Nagorsen, A. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem., **274**(1953) 151.
- 89) R.H. Holm, Acc. Chem. Res., **10**(1977) 427.
R.W. Johnson, R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc., **100**(1978) 5338,
und dort zitierte Literatur.
- 90) A. Müller, E. Diemann, F. Bauman, Nachr. Chem. Tech. Lab., **36**(1988) 18, und dort zitierte Literatur.
S.C. Hockett, N.N. Sauer, R.J. Angelici, Organometallics, **6**(1987) 591.
- 91) T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Troffer, Inorg. Chem., **18**(1979) 3543.
W.A. Herrmann, Angew. Chem., **98**(1986) 59.
- 92) z.B.: W.A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M.L. Ziegler, Angew. Chem., **96**(1984) 802.
- 93) W. Beck, W. Sacher, U. Nagel, Angew. Chem., **98**(1986) 270.
- 94) P.M. Fritz, W. Beck, U. Nagel, K. Polborn, W.A. Herrmann, C. Hecht, J. Rohrmann, Z. Naturforsch., im Druck.
- 95) C. Hecht, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W.A. Herrmann, W. Beck, P.M. Fritz, J. Organomet. Chem., **330**(1987) 389.
W.A. Herrmann, J. Rohrmann, C. Hecht, J. Organomet. Chem., **290**(1985) 53.
- 96) J.K. Ruff, R.B. King, Inorg. Chem., **8**(1969) 180.
- 97) J.E. Guerschais, J.L. Manjalovic-Muir, K.W. Muir, D.W.A. Sharp, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1982**, 283.
- 98) R.B. English, R.J. Haines, C.R. Nolte, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 1030.

- 99) C. Kowola, J.M. Swan, Aust. J. Chem., **19**(1966) 547.
H. Schmidbaur, R. Franke, J. Eberlein, Chem.-Ztg., **99**(1975) 91.
- 100) P.G. Jones, G.M. Sheldrick, E. Hädicke, Acta Cryst., **36B**(1980) 2777.
C. Leusch, P.G. Jones, G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch., **37B**(1982) 944.
- 101) W.A. Herrmann, J. Rohrmann, C. Hecht, J. Organomet. Chem., **290**(1985) 53.
- 102) C.E. Strouse, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **93**(1971) 6032.
L.F. Dahl, P.W. Sutton, Inorg. Chem., **2**(1963) 1067.
V.W. Day, D.A. Lesch, B. Rauchfuss, J. Am. Chem. Soc., **104**(1982) 1290.
- 103) D.E. Zuccaro, J.D. McCulloogh, Z. Kristallographic, **112**(1959) 26.
- 104) R.A. Zingaro, W.C. Copper, Selenium, New York **1974**, 303.
- 105) R.D. Buback, Acta Cryst., **4**(1951) 140.
- 106) C.F. Carparca, F. Yip-Kwai Lo, L.F. Dahl, Inorg. Chem., **18**(1979) 3060.
- 107) D.J. Jones, T. Makami, J. Rozieve, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1986**, 1275.
- 108) H.T. Palmer, R.A. Palmer, Acta Cryst., **25B**(1969) 1090.
- 109) R.B. English, L.R. Nassmembeni, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1978**, 1379.
- 110) H. Hausmann, H. Höfler, T. Kruck, H.W. Zimmermann, Chem. Ber., **114**(1981) 975.
- 111) R.A. Fischer, H. Kneuper, W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., **330**(1987) 365.
- 112) H. Schäfer, D. Binder, Z. All. Anorg. Chem., **546**(1987) 55.
R. Zolk, H. Werner, J. Organomet. Chem., **303**(1986) 233.
P.M. Shulman, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold, Organometallics, **6**(1987) 101.
E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt, U. Thewalt, Angew. Chem., **97**(1985) 215.
R. Regragui, P.H. Dixneuf, N.J. Taylor, A.J. Carthy, Organometallics, **3**(1984) 1020.
- 113) R. Müller, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., **113**(1980) 3517.
- 114) R.J. Haines, A.L. DU Preez, C.R. Nolte, J. Organomet. Chem., **55**(1973) 199.
K. Yasufuku, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem., **28**(1971) 415.
R.C. Dobbie, P.R. Mason, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1976**, 189.
S. Rosenberg, S.P. Lockledge, G.L. Geoffroy, Organometallics, **5**(1986) 2517.
R.T. Baker, T.H. Tulip, S.S. Wreford, Inorg. Chem., **24**(1985) 1379.

- 115) J.C.T.R. Burckett-St.Laurent, R.J. Haines, C.R. Nolte, N.D.C.T. Steen, *Inorg. Chem.*, **19**(1980) 577.
- 116) P. Steil, Dissertation, Univ. München, 1988.
H.J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Angew. Chem.*, **100**(1988) 280.
- 117) W.E. Duncan, E. Ott, E.E. Reid, *Ind. Eng. Chem.*, **23**(1931) 381.
- 118) M.C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1966**, 267.
- 119) Übersichtsartikel: I.S. Butler, A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, **66**(1974) 161.
P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, **23**(1977) 183.
- 120) M. Narita, C.U. Pittman, *Synth.*, **1976**, 489.
E.M. Engler, V.V. Patel, J.R. Andersen, R.R. Shumaker, A.A. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(1978) 3769.
A. Krief, *Tetrah.*, **42**(1986) 1209.
- 121) J.M. Williams, *Solid State. Comun.*, **57**(1986) 93.
S.S.P. Parkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **119**(1985) 357.
J.M. Williams, *Inorg. Chem. Rad.*, **29**(1985) 249
E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.*, **97**(1985) 285.
- 122) F. Thömel, *Chem.-Ztg.*, **11**(1987) 285.
- 123) M. Weis, Dissertation, TU. München, 1987.
Prof. Dr. H.P. Fritz, *Anorganisches Kolloquium, Univ. München*, 1987.
- 124) J.M. Lisy, E.D. Dobrzynski, R.J. Angelici, J. Chardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(1975) 656.
- 125) M.C. Baird, G. Hartwell, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 2037.
T. Mizuta, T. Suzuki, T. Kwan, *Nippon Kagaku Zasshi*, **88**(1967) 573.
- 126) W.P. Fehlhammer, A. Mayr, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.*, **91**(1979) 661.
M. Herberhold, M. Süß-Fink, C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, **89**(1977) 191.
- 127) H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.*, **235**(1982) C7.
- 128) H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti, L. Busetto, *J. Organomet. Chem.*, **272**(1984) 73.
- 129) L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, *J. Organomet. Chem.*, **339**(1988) 125.
W.P. Fehlhammer et. al., *J. Organomet. Chem.*, **338**(1988) 223.
- 130) P.E. Riley, R.E. Davis, N.T. Allison, W.M. Jones, *Inorg. Chem.*, **21**(1982) 1321.
- 131) V.G. Albano, D. Braga, L. Busetto, M. Monari, V. Zanotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 1257.
- 132) R.J. Hoare, O.S. Mills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 653.
- 133) J.S. Ricci, C.A. Eggers, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta*, **6**(1972) 97.
- 134) T. Kojima, T. Nishikawa, *J. Phys. Soc. Jap.*, **12**(1957) 680.

- 135) D.R. Johnson, F.X. Powell, W.H. Kirchoff, J. Mol. Spectrosc., **89**(1971) 136.
- 136) E.O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem., **76**(1964) 645.
- 137) E.O. Fischer, A. Maasböl, Chem. Ber., **100**(1967) 2445.
- 138) E.M. Bradley et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1976**, 1930.
L. Calligaro et al., J. Organomet. Chem., **142**(1977) 165.
- 139) W. Petz, J. Organomet. Chem., **205**(1981) 203.
R.A. Pickering, R.A. Jacobson, R.J. Angelici, J. Am. Chem. Soc., **103**(1981) 817.
R.A. Pickering, R.J. Angelici, Inorg. Chem., **20**(1981) 2977.
- 140) U. Schöllkopf, F. Gerhart, Angew. Chem., **79**(1967) 578.
- 141) T. Bodnar, A.R. Cutler, J. Organomet. Chem., **213**(1981) C31.
- 142) M.F. Lappert et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1978**, 826, 837.
- 143) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiß, Transition Metal Carbene Complexes, Weinheim 1983.
- 144) J. Tkatchenko, Fundamental Research in Homogenous Catalysis, New York 1979, Vol.3, 119.
- 145) W.A. Herrmann, Angew. Chem., **94**(1982) 118.
E.L. Muetterties, J. Stein, Chem. Rev., **79**(1979) 61.
C. Masters, Adv. Organomet. Chem., **17**(1979) 61.
- 146) K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Chem. Com., **1978**, 604.
- 147) P. Cossee, Tetrahedron Lett., **17**(1960) 12.
E.J. Arlman, J. Cat., **3**(1960) 89.
- 148) K.H. Dötz, E.O. Fischer, Chem. Ber., **105**(1972) 1356.
- 149) F.I. Brown, Inorg. Chem., **27**(1980) 1.
M.P. Doyle, Acc. Chem. Res., **19**(1986) 348.
- 150) K.H. Dötz, Angew. Chem., **96**(1984) 573.
- 151) E.O. Fischer, A. Riedel, Chem. Ber., **101**(1968) 156, und folgende Mitteilung der Reihe Übergangsmetall-Carben-komplexe.
- 152) A. Mayr, G.A. McDermott, A.M. Dorries, Organometallics, **4**(1985) 608.
- 153) P.M. Fritz, M. Steimann, W. Beck, Chem. Ber., **120**(1987) 253.
- 154) E.O. Fischer, S. Fontana, J. Organomet. Chem., **40**(1972) 159.
H.G. Raubenheimer, E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., **91**(1975) C23.
- 155) E.O. Fischer, K. Weiß, C.G. Kreiter, Chem. Ber., **107**(1974) 3554.
E.O. Fischer, K. Weiß, Chem. Ber., **109**(1976) 1128.

- 156) P.V. Bonnesen, A.T. Baker, W.H. Hersch, J. Am. Chem. Soc., **108**(1986) 8304.
- 157) P.T. Wolczanski, R.S. Threkel, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., **101**(1979) 218.
- 158) P.F. Lindley, O.S. Mills, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 1279.
E.O. Fischer, V. Kiener, J. Organomet. Chem., **23**(1970) 215.
- 160) G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Organometallics, **5**(1986) 402.
G. Erker, R. Lecht, J.L. Petersen, H. Bönnemann, Organometallics, **6**(1987) 1962.
R.S. Threkel, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., **103**(1981) 2650.
T.S. Targos, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold, J. Organomet. Chem., **299**(1986) 223.
- 161) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R. Reinhart, J. Am. Chem. Soc., **106**(1984) 7649.
- 162) K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyshi, H. Takaya, Organometallics, **6**(1987) 885.
- 163) S.J. LaGroce, A.R. Cutler, J. Am. Chem. Soc., **104**(1982) 2312.
J. Markham, A. Cutler, Organometallics, **3**(1984) 736.
S.A. Levitre, C.C. Tso, A.R. Cutler, J. Organomet. Chem., **308**(1986) 253.
K. Sünkel, K. Schlöter, W. Beck, K. Ackermann, U. Schubert, J. Organomet. Chem., **241**(1983) 333.
K. Sünkel, W. Beck, U. Nagel, J. Organomet. Chem., **251**(1983) 227.
- 164) O.S. Mills, A.D. Redhouse, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 1274.
- 165) T.F. Block, R.F. Fenske, C.P. Casey, J. Am. Chem. Soc., **98**(1976) 441.
- 166) C.P. Casey, W.R. Brunsvold, J. Organomet. Chem., **102**(1972) 175.
- 167) F. Oberdorfer, B. Balbach, M.L. Ziegler, Z. Naturforsch., **37B**(1982) 157.
- 168) W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, Angew. Chem., **94**(1982) 556.
- 169) R. Nast, Z. Naturforsch., **8B**(1953) 381.
- 170a) W.E. Davidsohn, M.C. Henry, Chem. Rev., **67**(1967) 73.
- 170b) R. Nast, Coord. Chem. Rev., **47**(1982) 89.
- 171) R. Eastmond, D.R.M. Walton, Tetrahedr., **28**(1972) 4591.
E.R.F. Gesing, J.A. Sinclair, K.P.C. Vollhardt, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1980**, 286.
- 172) S. Takahashi, M. Kaniya, T. Yatake, K. Sonogashira, N. Hagihara, Macromol., **11**(1978) 1063.
- 173) W.J. Schlientz, J.K. Ruff, J. Chem. Soc. (A), **1971**, 1139.
- 174) A. Mayr, K.C. Schaefer, E.Y. Huang, J. Am. Chem. Soc., **106**(1986) 1517.

- 175) O.M. Abu-Salah, A. R. Al-Ohaly, H.A. Al-Qathami, Inorg. Chim. Acta, **117**(1986) L29.
- 176) A. Davison, J.P. Solar, J. Organomet. Chem., **155**(1978) C8.
N.Y. Kolobova, V.V. Skripkin, G.G. Alexandrov, Y.T. Struchkov, J. Organomet. Chem., **169**(1979) 293.
A. Davison, J.P. Selegue, J. Am. Chem. Soc., **100**(1978) 7763.
- 177) M.I. Bruce, R.C. Wallis, J. Organomet. Chem., **161**(1978) C1.
- 178) M.I. Bruce, A.G. Swincer, R.C. Wallis, J. Organomet. Chem., **171**(1979) C5.
- 179) B. Wrackmeyer, Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compds., **6**(1982) 75.
- 180) M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, Chem. Ber., **120**(1987) 1087.
- 181) M.I. Bruce, O.M. Abu-Salah, R.E. Davis, N.V. Raghavan, J. Organomet. Chem., **64**(1974) C48.
O.M. Abu-Salah, M.I. Bruce, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 2311.
R. Goddard, J. Howard, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 2027.
- 182) O.M. Abu-Salah, M.I. Bruce, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 2302.
- 183) A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybinskaya, L.V. Rybin, U.S. Kaganovich, J. Organomet. Chem., **47**(1973) 1.
- 184) N.E. Kolobova, V.V. Skripkin, T.V. Rozantseva, Y. und T. Struchkov, G.G. Aleksandrov, V.G. Andrianov, J. Organomet. Chem., **218**(1981) 351.
- 185) A. Sebald, P. Fritz, B. Wrackmeyer, Spectrochim. Acta, **41A**(1985) 1405.
- 186) R. Goddard, J. Howard, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 2025.
- 187) H.J. Bernstein, Trans. Faraday Soc., **58**(1962) 2285.
- 188) vgl., Ref. 183a und dort zitierte Literatur.
- 189) N.E. Kolobova, A.B. Antonova, O.M. Khitrova, M.Y. Antipin, Y.T. Struchkov, J. Organomet. Chem., **137**(1977) 69.
- 190) U. Schubert, K. Ackermann, P. Rustenmeyer, J. Organomet. Chem., **231**(1982) 323.
- 191) D.W.H. Rankin, A. Robertson, J. Organomet. Chem., **105**(1976) 331.
- 192) D.F. Shriver, M.A. Drezdon, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, Chichester, **1987**.
- 193) A.W. v. Hofmann, Chem. Ber., **4**(1871) 202
J. Messinger, C. Engels, Chem. Ber., **21**(1888) 326
- 194) B.D. Dombek, R.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta, **7**(1973) 345.
- 195) H. Behrens, J. Köhler, Z. Naturforsch., **14B**(1959) 463, Z. Anorg. Allg. Chem., **306**(1960) 94.
- 196) C.E. Coffey, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**(1963) 179.
- 197) A. Wojcicki, M.F. Forona, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**(1964) 2289
- 198) P.H. Kreutzer, K.T. Schorp, W. Beck, Z. Naturforsch., **30B**(1975) 544

- 199) K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem., **1936**,
229,225.
J. Chatt, J. Chem. Soc., **1950**, 2301.
J. Chatt, R.G. Wilkins, J. Chem. Soc., **1951** 2532
- 200) W.A. Herrmann, J. Rohormann, C. Hecht, J.
Organomet. Chem., **209**(1985) 53.
- 201) M. Ahmad, R. Bruce, G.R. Knox, J. Organomet.
Chem., **6**(1966) 1.
- 202) J.E. Ellis, R.W. Fennell, E.A. Flom, Inorg.
Chem., **15**(1976) 2031.
- 203) Y. Wakatsuki, H. Yamatzaki, H. Iwasaki, J. Am.
Chem. Soc., **95**(1973) 5781.
- 204) J.A. Connor, J.P. Loyd, J. Chem. Soc. Dalton
Tran., **1972**, 1470.
- 205) E.O. Fischer, R. Aumann, Chem. Ber., **10**(1969)
1495.
- 206) W. Hieber, G. Braun, W. Beck, Chem.
Ber., **93**(1960) 901.
- 207) M.L.H. Green, T. Mole, J. Organomet.
Chem., **12**(1968) 404.
- 208) P.W. Jolly, R. Pettit, J. Organomet.
Chem., **12**(1968) 491.

Zusammenfassung und Ausblick

Vorliegende Dissertationsarbeit befaßt sich mit dem Verhalten des hoch reaktiven Pentacarbonyltetrafluoroboratorheniums, $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$, gegenüber einer Reihe von neutralen Donorliganden sowie Reaktionen mit anionischen und neutralen Metallkomplexen.

Die präparativen und strukturellen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ wird als Testsubstanz für die Koordinationsfähigkeit potentieller organischer Liganden genutzt. Die Reaktion $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3 + \text{L} \rightarrow [(\text{CO})_5\text{Re-L}]^+\text{BF}_4^-$ erlaubt die Einführung einer Vielzahl von Donoren (organische Amine 1-14, Pyridinderivate 17, 18, Tetrazole 18, 19). Neue Liganden wie Quadrain-Betaine oder Dicyanmethylen werden an das kationische Pentacarbonylrhenium-Fragment koordiniert. Die Umsetzung mit Verbindungen des Typs $\text{Ph}_3\text{P}=\text{X}$ liefert für $\text{X}=\text{CR}_2$ unter Umylidierung die bekannten, neutralen Rheniumylid Komplexe 24-27.

Für $\text{X}=\text{NR}$ erfolgt je nach der Natur von R die Koordination entweder über den Iminstickstoff (28) oder am organischen Rest (29, 30); mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ entsteht der Triphenylphosphinoxid-Komplex 31.

Die geringe Nucleophilie des Monophosphan reicht zur Verdrängung des koordinierten Tetrafluoroborats aus, wobei der Phosphankomplex 34 gebildet wird. Bei der Reaktion mit einem Aminomethylenboran entsteht 35.

2) Auch nucleophile Zentren koordinierter Liganden vermögen das Tetrafluoroborat in $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ zu verdrängen. Das ermöglicht die gezielte Synthese Ligand-verbrückter mehrkerniger Komplexe.

Terminale Liganden in Komplexen der allgemeinen Form LM-X werden unter Bildung von kationischen (36-38, 49-50) und neutralen Komplexen (39-48, 51-54, 56) mit einem "single-bridged" Halogen- oder Pseudohalogen-Liganden rheniiert.

Die Tricyanmethanidbrücke in 56 läßt sich durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ erschöpfend zum sternförmigen Derivat 58 metallieren.

Die Fischer'sche Carben-Synthese wird zur Darstellung von neuartigen Rheniooxycarbenen (81-89) wieder aufgegriffen, deren Carbenstruktur durch eine Einkristall-roentgenstrukturanalyse von 81 Bestätigung fand. Eine Phosphidobrücke (75) wurde aufgebaut und strukturell chemisch charakterisiert.

Schwefelkohlenstoff reagiert erst nach Aktivierung durch andere Metalle mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ zu CS_2 -verbrückten Komplexen (78-80). Erstmals wurde mit Verbindung 79 eine $\eta^3\text{-CS}_2$ -Gruppe roentgenographisch untersucht.

3) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_4$ eignet sich auch zum Studium von Reaktionsmechanismen, wie am Beispiel des elektrophilen Abbaus von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCS}$) gezeigt wurde.

4) Bei den Umsetzungen mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Se}_n-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ($n=1,2$) entstehen Trismetallaselenonium und Trismetalladiselenonium Salze (69,70), die roentgenographisch untersucht wurden. Hierbei wurde erstmals eine nucleophile Substitution von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+$ durch $(\text{CO})_5\text{Re}^+$ beobachtet. Bei der Reaktion mit den isolobalen Eisen-thiolaten $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SR}$ findet man keine Umlagerungsprodukte. Es entstehen die Thiolat-verbrückten Komplexe 71 und 72. Die Struktur von 71 wurde durch eine Einkristallroentgenstrukturanalyse gesichert. Die unerwartete Bildung von 69 und 70 und der Mechanismus der ihrer Entstehung zu Grunde liegt, läßt sich anhand der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReF}_6$ mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CR}$ deuten. Unter intramolekularer elektrophiler Substitution entstanden σ,η -verbrückte Ethinid-Komplexe 90 und 91. Die Struktur von 90 wurde roentgenographisch bestimmt.

Die eingangs formulierte Zielsetzung, nämlich organometallische Syntheseplanung im Sinne eines Synthekonzepts zu entwickeln, konnte am Beispiel der Metallorganischen Lewisäure $(\text{CO})_5\text{ReF}_6$ verwirklicht werden. Gerade die Synthese der bimetalischen Ligand-verbrückten Komplexe zeigt den präparativen Nutzen von $(\text{CO})_5\text{ReF}_6$.

Interessant erscheint die Untersuchung weiterer Lewisaurer Organometallsysteme, in der Erwartung, verallgemeinerungsfähige Syntheseprinzipien aufstellen zu können.

Lebenslauf

Name	Peter Matthias Fritz	
Geburtstag	13. März 1960 in Wiesbaden	
Eltern	Dr. Gerhard Fritz, Dipl. Chem. Hildegard Fritz, geb. Baum	
Familienstand	verheiratet, ein Kind	
Schulbildung	1966-1970	Hebbel-Volksschule in Wiesbaden
	1970-1979	Elly-Heuss-Gymnasium in Wiesbaden
	Juni 1979	Abitur
	WS 1979/80	Beginn des Chemie- studiums an der Johannes-Gutenberg- Universität Mainz
	Febr. 1982	Diplom-Vorprüfung
	WS 1982/83	Ortswechsel nach München an die Ludwig- Maximilians-Universität
	Nov. 1984	mündlicher Teil der Diplom-Hauptprüfung
	August 1985	Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
	ab Sept. 1985	Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
	bis März 1986	Teilzeitbeschäftigte wiss. Hilfskraft
	ab März 1986	vollbesch. wiss. Hilfskraft

